

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/096333 A1

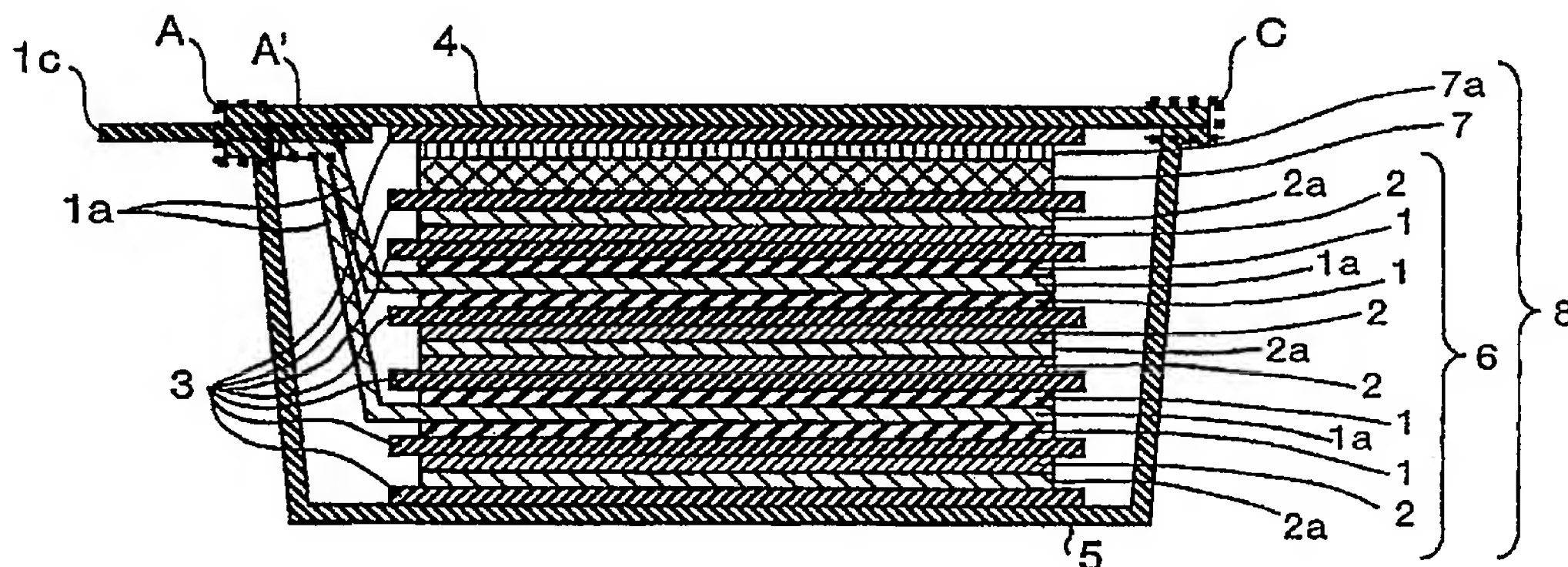
(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01G 9/058, 9/016  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006822  
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 31 日 (31.03.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2004-108252 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士重工業株式会社 (FUJI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1608316 東京都新宿区西新宿 1-7-2 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 小島 健治 (KOJIMA, Kenji) [JP/JP]; 〒1608316 東京都新宿区西新宿 1-7-2 富士重工業株式会社内 Tokyo (JP). 名倉 哲 (NAKURA, Satoshi) [JP/JP]; 〒3860002 長野県上田市大字住吉 587-3 Nagano (JP). 安東 信雄 (ANDO, Nobuo) [JP/JP]; 〒1608316 東京都新宿区西新宿 1-7-2 富士重工業株式会社内 Tokyo (JP). 羽藤 之規 (HATO, Yukinori) [JP/JP]; 〒1608316 東京都新宿区西新宿 1-7-2 富士重工業株式会社内 Tokyo (JP). 丸茂 千郷 (MARUMO, Chisato) [JP/JP]; 〒1608316 東京都新宿区西新宿 1-7-2 富士重工業株式会社内 Tokyo (JP).  
(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 38 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLYTE CAPACITOR USING MESOPOROUS CARBON MATERIAL AS NEGATIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: メソポア炭素材を負極に用いた有機電解質キャパシタ



(57) Abstract: An organic electrolyte capacitor with high energy density and high output power is disclosed which has a high capacity even at -20°C. The organic electrolyte capacitor comprises a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte which is capable of transferring lithium ions. The positive electrode can reversibly support lithium ions and anions, while the negative electrode can reversibly support lithium ions. A mesoporous carbon material having a mesopore diameter of not less than 3 nm and a mesopore volume of not less than 0.10 ml/g is used as the negative electrode active material. Consequently, there can be realized an organic electrolyte capacitor which has a high discharge capacity even at such a low temperature as -20°C while having a high voltage and a high energy density.

(57) 要約: -20°Cにおいても高容量を有する、高エネルギー密度、高出力を有した有機電解質キャパシタを提供する。本発明の有機電解質キャパシタにより、正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた有機電解質キャパシタであって、正極がリチウムイオンおよびアニオンを可逆的に担持可能であるとともに、負極がリチウムイオンを可逆的に担持可能であり、かつ負極活物質に細孔直径 3 nm 以上の細孔容積を 0.10 ml/g 以上有するメソポア炭素材を用いることにより、高電圧、高エネルギー密度を有しながら、-20°C という低温状態でも高い放電容量を有した有機電解質キャパシタを実現しうる。

WO 2005/096333 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

メソポア炭素材を負極に用いた有機電解質キャパシタ

## 技術分野

本発明は、低温特性に優れ、かつエネルギー密度、パワー密度も高い有機電解質キャパシタに関する。

## 背景技術

近年、導電性高分子、遷移金属酸化物等を正極とし、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた二次電池が、そのエネルギー密度が高いことから、ニッケル（以下、Niと省略する）とカドニウム（以下、Cdと省略する）からなるNi-Cd電池、鉛電池に代わる電池として提案されている。しかしながら、これらの二次電池は、繰り返し充放電を行うと、正極あるいは負極の劣化による容量低下が大きく、実用には問題が残されている。特に、負極の劣化は、デントライトと呼ばれる針状のリチウム結晶の生成を伴い、充放電の繰り返しにより終局的にはデントライトがセパレータを貫通し、電池内部でショートを引き起こし、場合によっては電池が破裂する等、安全面においても問題が生じることがあった。

そこで、上記の問題点を解決すべく、グラファイト等の炭素材料を負極に用い、正極に $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。この電池は、電池組立後、充電することにより正極のリチウム含有金属酸化物から負極にリチウムを供給し、更に放電では負極リチウムを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池であり、負極に金属リチウムを使用せずリチウムイオンのみが充放電に関与することから、リチウムイオン二次電池と呼ばれ、金属リチウムを用いるリチウム電池とは区別されている。この電池は、高電圧及び高容量を有することを特長としている。

また、環境問題がクローズアップされる中、太陽光発電や風力発電によるクリーンエネルギーの貯蔵システムや、電力の負荷平準化を目的とした分散型電源、あるいはガソリン車にかわる電気自動車用あるいはハイブリッド電気自動車用の電源（メイン電源と補助電源）の開発が盛んに行われている。また、自動車の電装設備の電源としては、これまで鉛電池が用いられていたが、最近ではパワーウィンドーやIT関連機器の搭載などが充実してきたこともあり、これらの用途においてもエネルギー密度、出力密度の高い新しい電源が求められるようになってきている。

こうした蓄電装置あるいは駆動電源としては、上述のリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタが注目されている。しかしながら、リチウムイオン電池はエネルギー密度は高いものの出力特性、安全性やサイクル寿命には問題を残している。特に $-20^{\circ}\text{C}$ もの低温における充放電では、容量が半分以下になったり、充電時にリチウム金属が電析しセルの劣化を引き起こす等大きな課題となっている。

一方、電気二重層キャパシタは、ICやLSIのメモリーバックアップ用電源として広く利用されている電子部品であり、一充電当たりの放電容量は電池に比べて小さいものの、瞬時の充放電特性に優れ、数万サイクル以上の充放電にも耐えるという、リチウムイオン電池やニッケル水素電池にはない高い出力特性とメンテナンスフリー性を備えている。更に、 $-20^{\circ}\text{C}$ の低温においても内部抵抗の上昇はあまり見られず、容量保持率も80%以上と高く、幅広い温度範囲での使用が可能である（例えば、非特許文献1参照）。



最近では、正極および負極の活性炭としてメソポアカーボンを用いた研究が活発化しており、高容量、高出力が得られることで注目されている。また、そのカーボンは、その製法や出発原料を特に限定するものではないが、夫々の公文に開示されている（例えば、特許文献1，2参照）。

しかしながら、電気二重層キャパシタはこうした利点を有してはいるが、一般的な電気二重層キャパシタのエネルギー密度は3～4 Wh/l程度であり、リチウムイオン電池に比べて二桁程度小さいため、電気自動車用途などの高エネルギー密度が要求される駆動電源としては、未だ実用化レベルに到達していないのが現状である。電気自動車用途を考えた場合、実用化には6～10 Wh/l、普及させるには20 Wh/lのエネルギー密度が必要であるといわれている。

こうした高エネルギー密度、高出力特性を要する用途に対応する蓄電装置としては、近年、ハイブリットキャパシタと呼ばれる蓄電装置が注目されている。尚、本出願においては、電気二重層キャパシタ、ハイブリットキャパシタを含む全キャパシタの中において電解液として有機溶媒溶液を用いたキャパシタを総称して有機電解質キャパシタと呼ぶ。電極には、電極－電解液界面において電荷の移動を伴う（ファラデー反応）非分極性電極と、電荷の移動を伴わない（非ファラデー反応）分極性電極がある。

一般に電池は両極に非分極性電極を用いた構成であり、電気二重層キャパシタは両極に分極性電極を用いた構成であるが、ハイブリットキャパシタと呼ばれるものは、片極に分極性電極を、もう片極に非分極性電極を用いた構成を取る。これらは、電池の高いエネルギー密度と電気二重層キャパシタの高い出力特性を兼ね備えた蓄電装置として開発が活発化している。

ハイブリットキャパシタ関連としては、リチウムイオン（以下、 $\text{Li}^+$ と省略）を吸蔵、脱離しうる炭素材料に、予め化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を負極に用いる有機電解質キャパシタが提案されている（例えば、特許文献3参照。）。また、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料をリチウム金属（以下、 $\text{Li}$ と省略）と合金を形成しない多孔質集電体に担持させ、その負極を有する上限電圧が4 Vの有機電解質キャパシタが提案されている（例えば、特許文献4参照。）。

さらには、活性炭粉末を含む分極性電極材料にステンレス鋼繊維の集電体が混在状態で組み合わせたものを正極に、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に、予め化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料に多孔質金属又は繊維状金属の集電体を組み合わせたものを負極とした有機電解質キャパシタが提案されている（例えば、特許文献5参照。）。

さらに、正極の自然電位が $\text{Li}/\text{Li}^+$ を対極として、0.5 V以上2.6 V以下である炭素質物質からなる分極性電極であり、負極が、金属リチウム、リチウムを含有する合金及びリチウムイオンが可逆的に吸蔵、脱離しうる物質に予めリチウムイオンを吸蔵させた物質から選ばれる少なくとも一つ以上の物質からなる有機電解質キャパシタが提案されている（例えば、特許文献6参照。）。

これらの提案はいずれも負極にリチウムイオンを予め担持させることにより、負極電位を下げてセルの耐電圧を上げたものであるが、コイン電池のように一對の正極、負極が対向したセル構成のものであり、電極を捲回した円筒型電池や、複数枚の電極を積層した角型電池のようなものではない。

また、大型セルにおいて予めリチウムイオンを負極に担持させる方法も開示されているが、いずれも担持させるのに時間を要することや均一性に問題があること等、工業化に課題を残している（例えば、特許文献7～10参照。）。

一方、正極集電体および負極集電体がそれぞれ表裏に貫通する孔を備え、負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能であり、負極由来のリチウムが負極あるいは正極と対向して配置されたりチウム金属と電気化学的接触により担持される有機電解質電池が提案されている（例えば、特許文献11参照。）。

該文献においては、電極集電体に表裏面を貫通する孔を設けることにより、リチウムイオンが電極集電体に遮断されることなく電極の表裏間を移動できるため、積層枚数の多いセル構成の蓄電装置においても、当該貫通孔を通じて、リチウム金属近傍に配置された負極だけでなくリチウム金属から離れて配置された負極にもリチウムイオンを電気化学的に担持させることが可能となる。

負極活物質は、リチウムイオンを可逆的に担持できるものであればいろいろな物質が用いられており、例えば天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト、コークス、ピッチ、熱硬化性樹脂、ヤシ殻や樹木などを出発原料とする種々の炭素材料、炭素繊維、ポリアセン系物質、錫酸化物、珪素酸化物等を用いることが知られている。

負極活物質として、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を用いられている。上記不溶不融性基体は、上記芳香族系ポリマーを熱処理することにより得られるものであり、例えばポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を、好適に用いることができる（例えば、特許文献12、13参照）。

しかしながら、ハイブリッドキャパシタはリチウムイオンを移送可能な電解質を備えた電解液を用いており、リチウムイオン二次電池と同様に低温では抵抗が高く、また容量が得られないことが大きな課題となっている。低温特性の改善としては、負極炭素材料を高温処理することにより表面の極性を高め、電解液とのなじみを改善させる等の表面処理や、電解液への添加剤による表面皮膜形成による改善、リチウムイオンへの溶媒和の制御等の方法が報告されているが、実用化レベルには至っていない。

非特許文献1：ニチコン株式会社、カタログ、日本、2003年10月発行

特許文献1：PCT/JP99/04541（請求の範囲、請求項1～請求項12）

特許文献2：PCT/JP00/08575（請求の範囲、請求項1～請求項4）

特許文献3：特開平8-107048号公報（第2頁第2欄38行～第2頁第2欄47行）

特許文献4：特開平9-55342号公報（第7頁第11欄24行～第7頁第11欄28行）

特許文献5：特開平9-232190号公報（第4頁第6欄1行～第4頁第6欄10行）

特許文献6：特開平11-297578号公報（第3頁第4欄8行～第3頁第4欄16行）

特許文献7：特開平8-162159号公報（第4頁第6欄10行～第4頁第6欄45行）

特許文献8：特開平8-255633号公報（第4頁第5欄33行～第5頁第7欄29行）

特許文献9：特開平10-144295号公報（第2頁第2欄4行～第2頁第2欄34行）

特許文献10：特開平8-102333号公報（第3頁第3欄2行～第3頁第3欄37行）

特許文献11：国際公開番号WO98/033227号公報（第11頁4行～第12頁27行）

特許文献 1 2: 特公平 1 - 4 4 2 1 2 号公報 (特許請求の範囲、請求項 1 ~ 請求項 2 2)

特許文献 1 3: 特公平 3 - 2 4 0 2 4 号公報 (特許請求の範囲、請求項 1 ~ 請求項 8)

#### 発明の開示

上述のように、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料等に予めリチウムイオンを吸蔵させた負極は、電気二重層キャパシタに用いられる活性炭よりも電位が卑になるので、正極活性炭と組み合わせたセルの耐電圧は向上し、また負極の容量は活性炭に比較し非常に大きいためエネルギー密度が高くなる。

しかしながら、リチウムイオンを含む電解液は電導度が低いことや、負極においてリチウムイオンの吸蔵・脱離反応が遅い等の問題により高い電流密度での放電は困難となっていた。特に  $-20^{\circ}\text{C}$  という低温においては、リチウムイオンを含む電解液を用いた有機電解質キャパシタでは大きな容量は得られていなかった。

したがって、本発明の目的は、 $-20^{\circ}\text{C}$  においても高容量を有する、高エネルギー密度、高出力を有した有機電解質キャパシタを提供することにある。

本発明者等は前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、有機電解質キャパシタの負極活物質として細孔直径  $3\text{ nm}$  以上の細孔容積が  $0.10\text{ ml/g}$  以上を有するメソポア炭素材を用いることにより、低温でも抵抗が低く、高容量が得られることを見出し、本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明は以下の通りである。

〔1〕 正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた有機電解質キャパシタであって、負極活物質が細孔直径  $3\text{ nm}$  以上の細孔容積が  $0.10\text{ ml/g}$  以上を有するメソポア炭素材であることを特徴とする有機電解質キャパシタである。

〔2〕 メソポア炭素材が、活性炭、ヤシ殻炭、コークス、木炭、竹炭、樹脂炭化物から選ばれた 1 つ又は複数の混合物である、〔1〕に記載の有機電解質キャパシタである。

〔3〕 樹脂炭化物がフェノール樹脂炭化物、又は樹脂がフェノール樹脂である、〔2〕に記載の有機電解質キャパシタである。

〔4〕 メソポア炭素材が  $\text{Ni}$  または  $\text{Ni}$  化合物を用いて製造されることを特徴とする、〔1〕～〔3〕の何れか記載の有機電解質キャパシタである。

〔5〕 正極と負極を短絡させた時に正極電位が  $2.0\text{ V (Li/Li}^+)$  以下になるように負極および／又は正極に予めリチウムイオンを担持させることを特徴とする、〔1〕～〔4〕の何れか記載の有機電解質キャパシタである。

〔6〕 前記有機電解質キャパシタが正極集電体および負極集電体を備え、各集電体は表裏面に貫通する孔を有しており、負極および／又は正極に対向して配置されたりチウムから電気化学的に負極および／又は正極に供給されることによりリチウムイオンが担持される、〔5〕に記載の有機電解質キャパシタである。

ここで、負極活物質が細孔直径  $3\text{ nm}$  以上の細孔容積が  $0.10\text{ ml/g}$  以上を有するメソポア炭素材とは、溶媒和したりチウムイオンの易動度を十分に上げるためには、細孔直径  $3\text{ nm}$  以上の細孔容積が  $0.10\text{ ml/g}$  以上必要となるためである。細孔直径  $3\text{ nm}$  以上の細孔容積の上限については特に限定するものではないが、通常の製法で作られる活性炭の中で、メソポアを最大限に有していると考えられる  $3100\text{ m}^2/\text{g}$  のアルカリ賦活活性炭の場合で該細孔容積は  $0.54\text{ ml/g}$  程度である。



以上説明したように、本発明の有機電解質キャパシタは、正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた有機電解質キャパシタであって、正極がリチウムイオンおよびアニオンを可逆的に担持可能であるとともに、負極がリチウムイオンを可逆的に担持可能であり、かつ負極活物質に細孔直径3 nm以上の細孔容積を0.10 ml/g以上有するメソポア炭素材を用いることにより、高電圧、高エネルギー密度を有しながら、-20℃という低温状態でも高い放電容量を有した有機電解質キャパシタを実現したものである。

かかる特徴を有する本発明の有機電解質キャパシタは、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、燃料電池車などの駆動用蓄電源または補助用蓄電源として極めて有効である。また、電動自転車、電動スクータ、電動車椅子などの駆動用蓄電源や補助用蓄電源などとしても好適に用いられる。更に、これらのキャパシタは、ソーラーエネルギーの蓄電装置、風力発電の蓄電装置などの各種エネルギーの貯蔵装置として、あるいは、無停電電源装置、家庭用電気器具の蓄電源などとしても、好適に用いることができる。

#### 図面の簡単な説明

図1: 外装容器としてラミネートフィルムを用いた場合の有機電解質キャパシタの内部構造を示す斜視図である。有機電解質キャパシタの内部構造は実線で、有機電解質キャパシタの外装容器は破線で記載してある。

図2: 図1の平面図である。

図3: 図2のI-I'断面図である。

図4: 図2のII-II'断面図である。

図5: 電極が形成された電極集電体（正極集電体1a、負極集電体2a）の拡大平面図を示す。図5は、電極集電体としてエキスパンドメタルを用いた例であり、点線で囲まれた部分が貫通孔である。

図6: 図5のI-I'断面図を示す。図6に示すように、エキスパンドメタル（正極集電体1a、負極集電体2a）の貫通孔は、導電性材料1b、2bによって閉塞されており、正極1および負極2は、この貫通孔を塞がれたエキスパンドメタル上の導電層の上に形成される。

図7: 電極集電体の一例を示す。図7(a)は、気孔率3.8%のエキスパンドメタル、図7(b)は気孔率3.7%の金属網、図7(c)は気孔率3.4%パンチングメタルの例である。図7(c)の例では、電極集電体の貫通孔は丸状であるが、貫通孔の形状はこれに限定されるものではなく、例えば、図7(d)に示す四角状（気孔率4.5%）、図7(e)に示す十文字状（気孔率3.5%）等、適宜設定できる。

図8: 三極積層ユニットの層構成の第1の例を示す断面図である。

図9: 三極積層ユニットの層構成の第2の例を示す断面図である。

図10: 三極積層ユニットの層構成の第3の例を示す断面図である。

図11: 電極積層ユニットの一例を示す展開斜視図である。

図12: 電極積層ユニットの一例を示す展開斜視図である。

#### 符号の説明

- 1 正極
- 1a 正極集電体
- 1c 正極端子

- 2 負極
- 2 a 負極集電体
- 2 c 負極端子
- 3 セパレータ
- 4、5 ラミネートフィルム
- 6 電極積層ユニット
- 7 リチウム
- 7 a リチウム極集電体
- 8 三極積層ユニット
- A、B、C 熱融着部
- A' 端子接続部
- B' 端子溶接部

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の有機電解質キャパシタは、正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた有機電解質キャパシタであって、正極がリチウムイオンおよびアニオンを可逆的に担持可能であるとともに、負極がリチウムイオンを可逆的に担持可能であり、かつ負極活物質が細孔直径 3 nm 以上の細孔容積が 0.10 ml/g 以上を有するメソポア炭素材であることを特徴とする有機電解質キャパシタである。

本発明においては、正極と負極を短絡させた時に正極電位が 2.0 V ( $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) 以下になるように負極および／又は正極に予めリチウムイオンを担持させることが好ましい。また、リチウムを担持させるためには、正極集電体および負極集電体には表裏面に貫通する孔を有したものをを用いることにより、負極および／又は正極に対向して配置されたりチウムから電気化学的に負極および／又は正極に供給することが可能となり工業的に最適である。

まず、本発明の有機電解質キャパシタの内部構造から説明する。外装容器としてラミネートフィルムを用いた場合の一例として図 1 を挙げ、本発明の有機電解質キャパシタの内部構造の例を斜視図で示す。図 1 においては、有機電解質キャパシタの内部構造は実線で、有機電解質キャパシタの外装容器は破線で記載してある。図 2 は図 1 の平面図であり、図 3 は図 2 の I-I' 断面図であり、図 4 は図 2 の II-II' 断面図である。

図 1 に示す本発明の有機電解質キャパシタは、セルの内部に正極 1、負極 2、リチウム極 7 及びセパレータ 3 を積層した三極積層ユニットを設置し、リチウムイオンを移送可能な電解液を注液した後に 2 枚のラミネートフィルム 4、5 を熱融着等により封止した構成となっている。本発明において、「正極」とは放電の際に電流が流出し、充電の際に電流が流入する側の極、「負極」とは放電の際に電流が流入し、充電の際に電流が流出する側の極を意味する。

図 1 に示すように、正極集電体 1 a 上に成形された正極 1 と負極集電体 2 a 上に成形された負極 2 とは、互いに直接接しないようセパレータ 3 を介し積層され、電極積層ユニット 6 を形成している。電極積層ユニット 6 の上部には、リチウム極集電体 7 a の片面にリチウム金属を圧着して貼り付けたリチウム極 7 がセパレータ 3 を介して設置され、三極積層ユニットを形成している。



本発明の一例としては、電極集電体（正極集電体 1 a、負極集電体 2 a）及びリチウム極集電体 7 a は、それぞれが表裏面を貫通する孔（図 1 では図示せず）を備えており、当該貫通孔は導電性材料により閉塞されても、その導電性材料により閉塞された状態の貫通孔部を通してリチウムイオンは自由に各極間を移動できる。

図 5 に、電極が形成された電極集電体（正極集電体 1 a、負極集電体 2 a）の拡大平面図を示す。図 5 は、電極集電体としてエキスパンドメタルを用いた例であり、点線で囲まれた部分が貫通孔である。図 6 に図 5 の I - I' 断面図を示す。図 6 に示すように、エキスパンドメタル（正極集電体 1 a、負極集電体 2 a）の貫通孔は、導電性材料 1 b、2 b によって閉塞されており、正極 1 および負極 2 は、この貫通孔を塞がれたエキスパンドメタル上の導電層の上に形成される。

電池組立て時、電解液を注入すると、すべての負極 2 とリチウム極 7 が電気化学的に接触し、リチウム極 7 から電解液中に溶出したリチウムイオンは、リチウム極集電体 7 a、正極集電体 1 a、負極集電体 2 a の貫通孔を通じてスムーズにすべての負極 2 に担持される。

図 3 において、電極積層ユニット 6 は、各 4 層の正極 1 および負極 2 を有するが、電極積層ユニットの構造は特に限定されず、少なくとも 1 層の正極及び負極を備えていれば、正極、負極の層数に特に限定はない。

リチウム極 7 は、電極積層ユニット 6 の上部に配置され三極積層ユニット 8 を形成しているが、リチウム極 7 の位置、層数、形状はこれに限定されない。ただし、スムーズにリチウムを担持するためには、リチウム極 7 を負極あるいは正極に対向させて配置することが好ましい。例えば、負極 2 上に直接リチウム極 7 を貼り付けてもよい。リチウム極 7 を直接負極 2 上に貼り付けた場合、隣接する負極には直接リチウムが担持されるが、それ以外の隣接していない負極には少なくとも 1 層以上の電極を貫通してリチウムが担持されることになる。

リチウム極 7 は、負極 2 にリチウムイオンを供給するために設けられている。したがって、目的とする負極の静電容量が得られるだけの量があればよい。また、リチウムイオンの供給は、負極だけでなく正極に供給、あるいは正極と負極の両極に供給しても効果は得られるが、正極、負極のリチウム吸蔵能力、安定性等を勘案して適宜量を調整するのが好適である。

リチウム極 7 はリチウムイオンを放出して、序々に減少していく。このため、リチウム極集電体 7 a として、ステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用い、リチウム極 7 の少なくとも一部をリチウム極集電体の気孔部に充填して配置することが好ましい。これにより、リチウム極 7 から電極へとリチウムが担持されても、リチウムの消失による電極間に生じる隙間が少なくなり、リチウムが電極活物質にスムーズに担持されることとなる。

図 1 に示す本発明の有機電解質キャパシタでは、正極 1、負極 2、リチウム極 7 がそれぞれ直接接触しないよう、各極の間にはセパレータ 3 が設けられている。セル内部にはリチウムイオンを移送可能な電解質が充填されており、各極を隔てるセパレータ 3 にも電解質が含浸されている。電解質は、通常溶媒に溶かして液状で用いられ、セパレータ 3 にも含浸されるが、セパレータ 3 を用いない場合等では、正極 1、負極 2 をそれぞれ直接接触させないため、また、電解質の漏液を防止するため、電解質をゲル状または固体状にして用いることもできる。

図2に示すように、各正極集電体1 aは端子接続部A'となる引き出し部を有しており、各正極集電体1 aの端子溶接部A'（2枚）と正極端子1 cとは溶接されている。また、各負極集電体2 a及びリチウム集電体7 aは、端子接続部B'となる引き出し部を有しており、各負極集電体2 aの端子溶接部B'（3枚）とリチウム極集電体7 aの端子溶接部B'（1枚）を束ねて、負極端子2 cに溶接されている。

ラミネートフィルム4および5の封止は正極端子1 c、負極端子2 cを挟み込んだ状態で行われ、正極端子1 cおよび負極端子2 cは、ラミネートフィルム4、5にそれぞれ図2に示す熱融着部A、Bにて熱融着されている。すなわち、図2の例では、有機電解質キャパシタは、ラミネートフィルム4、5と各端子との熱融着部A、B、および、ラミネートフィルム4と5との熱融着部Cにて封止されている。従って、ラミネートフィルム4と5の間から電池の外部へ正極端子1 c、負極端子2 cが出ており、正極1は正極端子1 cを通じて、負極2およびリチウム極7は負極端子2 cを通じてそれぞれ外部回路と接続可能な状態となっている。

正極端子1 cおよび負極端子2 cの形状、サイズは特に限定されないが、限られたセル容積内において充分気密性がとれる範囲で、できるだけ厚く、巾が広い方が端子の抵抗が小さくなり好ましい。各端子の形状、サイズは目的とするセルの特性に応じて適宜選定することが好適である。

以下、本発明の有機電解質キャパシタについて、

〔A〕正極集電体及び負極集電体、〔B〕メソポア炭素材、〔C〕負極、〔D〕正極、〔E〕リチウム、〔F〕電解質、〔G〕外装容器、〔H〕有機電解質キャパシタの原理、〔I〕有機電解質キャパシタの製造方法、〔J〕細孔直径3 nm以上の細孔容積および比表面積の測定方法、の順に詳細に説明する。

#### 〔A〕正極集電体及び負極集電体

正極集電体および負極集電体としては、一般に有機電解質電池などの用途で提案されている種々の材質を用いることができ、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス等、負極集電体にはステンレス、銅、ニッケル等をそれぞれ好適に用いることができ、箔状、ネット状等各種形状のものを用いることができる。特に負極および／又は正極に予めリチウムを担持させるためには、表裏面を貫通する孔を備えたものが好ましく、例えばエキスパンドメタル、パンチングメタル、金属網、発泡体、あるいはエッチングにより貫通孔を付与した多孔質箔等を挙げることができる。また、集電体上には導電層を形成させることが内部抵抗を低減させることができ好適である。

更に好ましくは、電極を形成する前に、当該電極集電体の貫通孔を、脱落しにくい導電性材料を用いて少なくとも一部を閉塞することにより、電極の生産性を向上させるとともに、電極の脱落によるキャパシタの信頼性低下の問題を解決し、更には、集電体を含む電極の厚さを薄くして、高エネルギー密度、高出力密度を実現するものである。

電極集電体の貫通孔の形態、数等は、後述する電解液中のリチウムイオンが電極集電体に遮断されることなく電極の表裏間を移動できるように、また、導電性材料によって閉塞し易いように、適宜設定することができる。

この電極集電体の気孔率は、 $\{1 - (\text{集電体重量} / \text{集電体真比重}) / (\text{集電体見かけ体積})\}$ の比を百分率に換算して得られるものと定義する。本発明用いる電極集電体の気孔率は、通常、10～79%、好ましくは20～60%である。

電極集電体の気孔率が高い場合には、負極にリチウムを担持させるのに要する時間が短く、リチウムの担持むらも生じにくい、集電体の強度は低下し、皺や切れが発生しやすい。また、貫通孔に導電性材料あるいは活物質を保持させることが困難となり、電極の脱落、切れ等により、電極製造歩留まりが低下する等の問題が生じる。

一方、気孔率が低い場合には、負極にリチウムを担持させるのに要する時間が長くなり生産効率の低下およびセル特性のバラツキ増大などの問題が発生するが、集電体の強度は高くなり、活物質の脱落も起こりにくい。ため電極歩留まりは高くなる。電極集電体の気孔率や孔径は、電池の構造（積層タイプや捲回タイプなど）や生産性を考慮し、上述の範囲で適宜選定することが望ましい。

図7に、電極集電体の一例を示す。図7（a）は、気孔率38%のエキスパンドメタル、図7（b）は気孔率37%の金属網、図7（c）は気孔率34%パンチングメタルの例である。図7（c）の例では、電極集電体の貫通孔は丸状であるが、貫通孔の形状はこれに限定されるものではなく、例えば、図7（d）に示す四角状（気孔率45%）、図7（e）に示す十文字状（気孔率35%）等、適宜設定できる。

#### 〔B〕メソポア炭素材

一般に、多孔体の微細孔については、細孔直径0.8nm未満の細孔をサブミクロポア、細孔直径0.8～2nmの範囲の細孔をミクロポア、細孔直径2～50nmの範囲の細孔をメソポア、細孔直径50nm以上の細孔をマクロポアと称する。

従来の活性炭の製造方法によれば、主に細孔直径が0.8nm未満であるサブミクロポア及び細孔直径が0.8～2nmであるミクロポアの発達した活性炭が製造されるが、細孔直径2～50nmであるメソポアの形成が少なく、メソポアの細孔容積の比率は全体の10%に満たない。そのような通常の活性炭は、分子サイズが小さい分子の吸着能力には優れているが、有機電解質キャパシタの電解質や電解液として用いられる無機化合物や有機化合物、及びこれらが溶媒和してよりサイズの大きくなった集合体の移動速度を大きくするのは困難な場合が多い。

これに対して、薬品賦活法や特殊な原料、手法を用いて製造される細孔直径が50nm以下のミクロポア～メソポア領域の細孔容積がともに大きく、比表面積の大きな活性炭が、有機電解質キャパシタの活物質として好ましく用いられている。

一方、本発明では、溶媒和したリチウムイオンの易動度を十分に上げるためには、負極に用いる炭素材において、特に細孔直径3nm以上の細孔容積が0.10ml/g以上必要であることを見出したものであり、比表面積の大きさ、即ちミクロポアの多少に係らず、メソポアの多い炭素材をメソポア炭素材と呼ぶものである。

本発明における負極活物質は、細孔直径3nm以上の細孔容積を0.10ml/g以上有すると規定しており、その細孔直径の上限は特に限定するものではないが、通常は3～50nmの範囲であり、その細孔容積の範囲についても特に限定するものではないが、通常0.1～0.5ml/g、好ましくは0.15～0.5ml/g程度である。

メソポア炭素材の製造方法としては、炭素材や炭素材前駆物質にNiまたはNi化合物を加えて高温で熱処理する方法があり、賦活が困難な材料でも比較的容易にメソポアを形成することが可能であり、優れた製造方法である。

ここで用いられるNi化合物としては特に限定するものではないが、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケルおよびそれらの水和物などが好ましく用いられる。



炭素材の種類としては、リチウムイオンを可逆的に担持できるものであれば特に限定するものではなく、例えば天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト、コークス、ピッチ、熱硬化性樹脂、ヤシ殻や樹木などを出発原料とする種々の炭素材料、炭素繊維、ポリアセン系物質、錫酸化物、珪素酸化物等を用いることができる。中でも、活性炭、ヤシ殻炭、コークス、木炭、竹炭、樹脂炭化物およびそれらの混合物はメソポアを付与することが比較的容易であり好ましい。更に、樹脂炭化物がフェノール樹脂炭化物の場合、不純物も少なく性能の安定性が高く更に好ましい。

炭素材前駆物質としては、例えば、コークス、ピッチ、フェノール、メラミンなどの樹脂、ヤシ殻やおがくずなどの植物原料などを用いることが出来る。

メソポア炭素材を作る際の熱処理方法としては、特に限定するものではないが、例えば窒素気流下の非酸化性雰囲気、もしくは水蒸気、 $\text{CO}_2$ などの酸化性ガスと合わせて $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 程度で熱処理および賦活を行うのが好ましい。

昇温速度や最高温度での保持時間は、所定の細孔容積になるように条件を合わせれば特に限定するものではないが、通常 $50 \sim 100^\circ\text{C}/\text{時間}$ で最高温度まで上げ、 $1 \sim 10$ 時間程度熱処理、もしくは賦活を行うのが好ましい。

熱処理や賦活を行う装置としては、静置式電気炉、円筒炉、バッチ式もしくは連続式のロータリーキルンなどが用いられる。

#### 〔C〕負極

本発明の有機電解質キャパシタにおいて、負極活物質は、前述のメソポア炭素材が用いられ、リチウムイオンを可逆的に担持可能であり、細孔直径 $3 \text{ nm}$ 以上のメソポアを細孔容積 $0.10 \text{ ml/g}$ 以上有するものである。

また、上記負極活物質には、必要に応じてアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素系物質や金属粉末等の導電材を適宜加えてもよい。

本発明における負極活物質層は、上記の炭素材料やPAS等の負極活物質を含有し、粉末状、粒状、短繊維状等の成形しやすい形状にある負極活物質をバインダー樹脂で成形したものであることが好ましい。このバインダー樹脂としては、例えば、後述の有機系電解液に不溶のものであればよく、水を分散媒もしくは溶剤として用いる水系樹脂あるいは、アルコールやN-メチルピロリドン等の有機溶剤を分散媒もしくは溶剤として用いる非水系樹脂を用いることができる。例えばスチレンブタジエンゴムバインダー（以下、SBRと省略）系樹脂、カルボキシメチルセルロース系樹脂は水系樹脂であり、フェノール樹脂やメラミン樹脂は組成により水系樹脂としても非水系樹脂としても用いることができる。また、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂などは、エマルジョン化することにより、水系樹脂として用いることができる。一方、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド・イミド共重合樹脂は非水系樹脂の代表的な例である。

これらの中でもフッ素系、水系のSBR系樹脂、アクリル系樹脂、非水系のフッ素系樹脂が好ましい。

負極活物質層の厚さは、セルのエネルギー密度を確保できるように正極活物質層との厚さのバランスで設計されるが、負極活物質層の厚さを薄く出来る程、活物質の有効活用が可能になり、出力密度を向上させることができる。一方、活物質層が薄くなり過ぎると、セルのエネルギー密度が低下してしまうため好ましくなく、工業的生産性も考慮すると、本発明では、上記負極活物質層の厚さは片面で、通常、 $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 80 \mu\text{m}$ である。

バインダー樹脂の混合比は、上記活物質に対して重量基準で $1 \sim 20\%$ 、好ましくは $2 \sim 10\%$ 、特に好ましくは $2 \sim 5\%$ である。

## 〔D〕正極

本発明の有機電解質キャパシタにおいて、正極は、リチウムイオンおよび／又は、例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンを可逆的に担持できる正極活物質を含有する。

上記正極活物質としては、リチウムイオンおよび／又はアニオンを可逆的に担持できるものであれば特には限定されず、例えばコークス、ピッチ、樹脂やヤシ殻、おがくずなどの植物などを出発原料とし、水蒸気、二酸化炭素や水酸化カリウムなどを用いて賦活した各種活性炭や導電性高分子、ポリアセン系物質、細孔直径20～500Åのメソポアが顕著に発達したメソポア炭素材等を用いることができる。

例えば、芳香族系縮合ポリマーの縮合物と無機塩、例えば塩化亜鉛を含む溶液を調製し、該溶液を加熱して型内で硬化して得られた硬化体を、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で、350～800℃の温度まで、好ましくは400～750℃の適当な温度まで徐々に加熱し熱処理した後、水あるいは希塩酸等によって十分に洗浄することにより得られる、水素と炭素の原子数比すなわちH/Cが0.05～0.5を有し、かつ600m<sup>2</sup>/g以上のBET法による比表面積を有するポリアセン系材料（PAS）を好適に用いることができる。

3nm本発明における正極活物質層は、上記正極活物質に、必要に応じて導電材、バインダー樹脂等を加えて成形したものであり、導電材、バインダー樹脂の種類、組成等は、適宜設定することができる。

上記導電材としては、例えば活性炭、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック類、黒鉛等の炭素系物質を好適に用いることができる。この導電材の混合比は、上記活物質の電気伝導度、電極形状等により異なるが、活物質に対して2～40%の割合で加えることが好ましい。

このバインダー樹脂としては、例えば、後述の有機系電解液に不溶のものであればよく、水を分散媒もしくは溶剤として用いる水系樹脂あるいは、アルコールやN-メチルピロリドン等の有機溶剤を分散媒もしくは溶剤として用いる非水系樹脂を用いることができる。例えばSBR等のゴム系バインダー樹脂、カルボキシメチルセルロース系樹脂は水系樹脂であり、フェノール樹脂やメラミン樹脂は組成により水系樹脂としても非水系樹脂としても用いることができる。

また、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂などは、エマルジョン化することにより、水系樹脂として用いることができる。一方、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド・イミド共重合樹脂は非水系樹脂の代表的な例である。

これらの中でもフッ素系、水系のSBR系樹脂、アクリル系樹脂、非水系のフッ素系樹脂が好ましい。

バインダー樹脂の混合比は、上記活物質に対して重量基準で1～20%、好ましくは2～10%、特に好ましくは2～5%である。

本発明において、正極電極層の厚さは、片面で、通常、30～150μm、好ましくは60～100μmである。

正極活物質層の厚さは、セルのエネルギー密度を確保できるように負極活物質層との厚さのバランスで設計されるが、正極活物質層の厚さを薄く出来る程、活物質の有効活用が可能になり、出力密度を向上させることができるが、活物質層が薄くなり過ぎると、セルのエネルギー密度が低下してしまうため好ましくなく、工業的生産性も考慮すると、本発明では、上記正極活物質層の厚さを好適に用いることができる。

#### 〔E〕リチウムイオン供給源

本発明の有機電解質キャパシタの一例としては、負極および／又は正極に予めリチウムイオンを担持させるためのリチウムイオン供給源として、有機電解質キャパシタ内部に予めリチウム極7を配置する。リチウムイオン供給源としては、リチウム金属あるいはリチウム－アルミニウム合金のように、少なくともリチウム元素を含有し、リチウムイオンを供給することのできる物質を用いる。

有機電解質キャパシタ内部に配置させるリチウムイオン供給源の量（リチウム金属等のリチウムイオンを供給することのできる物質の重量）は所定の負極の容量が得られるだけの量があれば充分であるが、それ以上の量を配置させた場合はリチウム極7から所定量だけ担持させた後、リチウム極7を有機電解質キャパシタ内部に残しておいても良い。ただし、安全性を考慮すれば必要量のみ配置し、全量を負極および／又は正極に担持させた方が好適である。

本発明においては、リチウムイオン供給源を、導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に形成することが好ましいが、リチウム極集電体は用いなくてもよい。ここで、リチウム極集電体となる導電性多孔体としては、ステンレスメッシュ等のリチウムイオン供給源と反応しない金属多孔体を用いることが好ましい。

例えばリチウムイオン供給源としてリチウム金属を用い、リチウム極集電体としてステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用いる場合、リチウム金属の少なくとも一部がリチウム極集電体の気孔部に埋め込まれていることが好ましい。好ましくは、導電性多孔体の気孔部にリチウム金属の80%以上を充填して配置する。これにより、リチウム金属が負極に担持された後も、リチウム金属の消失によって電極間に生じる隙間が少なくなり、有機電解質キャパシタの信頼性をより確実に保持することができる。

リチウムイオン供給源を形成したリチウム極集電体は、負極又は正極に対向するように配置することが好ましい。例えば図8においては、リチウム極集電体7aにリチウム金属を圧着したリチウム極7は、正極1、セパレータ3及び負極2を順次積層した電極積層ユニット6の下部に配置され三極積層ユニット8が形成されている。図9は、三極積層ユニット8の他の層構成を示している。また、図9においては、リチウム極集電体7aにリチウム金属を圧着したリチウム極7を、電極積層ユニット6の上部及び下部にそれぞれ配置し三極積層ユニット8を形成している。更に図10に示す他の例では、リチウム極7を2つの電極積層ユニット6の真中に配置し三極積層ユニット8を形成している。このように配置することで、リチウムイオンを負極にスムーズに担持させることができる。リチウム金属を圧着したリチウム極7を、電極積層ユニットの断面方向に配置し、負極端子および／又は正極端子とリチウム極端子を短絡させて負極活物質および／又は正極活物質にリチウムイオンを担持させることも可能であるが、この場合負極および／又は正極の幅が長いと電極内での担持むらが大きくなる可能性があるため、セル構成、電極サイズ等を考慮し配置するリチウム極の位置を適宜選択しなければならない。

本発明の有機電解質キャパシタにおいては、負極および／又は正極に担持させるリチウム極を特定位置に局所的に配置することにより、セル設計上の自由度及び量産性の向上を可能とするとともに、優れた充放電特性を付与できる。

#### 〔F〕電解質

本発明の有機電解質キャパシタに用いる電解質としては、リチウムイオンを移送可能な電解質を用いる。このような電解質は、通常液状であってセパレータに含浸される。セパレータとしては、電解液あるいは電極活物質等に対して耐久性のある連通気孔を有する電



子伝導性のない多孔体等を用いることができる。また、ゲル状または固体状の電解質を用いることもできるが、この場合はセパレータを用いない場合もあり、漏液防止としても効果がある。

リチウムイオンを移送可能な電解質としては、高電圧でも電気分解を起こさず、リチウムイオンが安定に存在できるという観点から、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩を好適に用いることができる。また、リチウム塩を溶解させる溶媒としては非プロトン性有機溶媒を用いることが好ましい。

この非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられる。更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできる。

上記の電解質及び溶媒は、十分に脱水された状態で混合され、電解質とするのであるが、電解液中の電解質の濃度は、電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/l以上とすることが好ましく、0.5～1.5モル/lの範囲内とすることが特に更に好ましい。

#### 〔G〕外装容器

本発明の有機電解質キャパシタの外装容器の材質は特に限定されず、一般に電池またはキャパシタに用いられている種々の材質を用いることができ、鉄、アルミニウム等の金属材料、プラスチック材料、あるいはそれらを積層した複合材料等を使用できる。また、外装容器の形状も特に限定されず、円筒型や角型など、用途に応じて適宜選択することができる。有機電解質キャパシタの小型化、軽量化の観点からは、アルミニウムとナイロン、ポリプロピレンなどの高分子材料とのラミネートフィルムを用いたフィルム型の外装容器を用いることが好ましい。

上述のようにフィルム電池では、外装材として例えば、アルミニウム箔の外側にナイロンフィルム、内側に変性ポリプロピレン等の層を接着した3層ラミネートフィルムを用いている。ラミネートフィルムは、通常、所定のサイズに深絞りされており、内部に正極、負極及びセパレータを積層または巻回したユニットを入れて電解液を注液した後、ラミネートフィルムを熱融着等により封止して、蓄電装置とする。

その際、ラミネートフィルムの間からセルの外部へ正極端子（例えば厚さ100 $\mu\text{m}$ 程度のアルミニウム箔）および負極端子（例えば厚さ100 $\mu\text{m}$ のニッケル箔）をそれぞれ出すことが可能である。つまり、ラミネートフィルムの封止は正極端子、負極端子を挟み込んだ状態で融着させるという簡便な方法でなされるのである。ただし、封止を充分な状態とするため、端子には上述のような薄い金属箔を用いたり、端子表面に予めシーラントフィルムを貼る等の工夫をすることが好ましい。

図1では、外装容器としてラミネートフィルム4、5を用い、ラミネートフィルム5に三極積層ユニットの厚み分の深絞りを施しているが、ラミネートフィルム4、5のいずれが、または両方に深絞りを施して構わない。図1においては、ラミネートフィルムとして2枚一組のものをを用い、それらを内容物を覆うようにして重ね、重ねた外周部をヒートシールすることにより、内容物を密封している。

本発明では、図1で用いたようなシート状フィルムに限定されず、筒状や袋状に予め成型済みのフィルム部材を用いても良い。筒状成型フィルム部材を用いる場合は、相対向する2辺をヒートシールすることによって内容物が密封されるし、袋状のフィルム部材を用いる場合には開口している一辺をヒートシールすることによって、内容物が密封される。

#### 〔H〕本発明の有機電解質キャパシタの原理

従来の電気二重層キャパシタでは、通常、正極、負極に同じ活物質（主に活性炭）をほぼ同量用いている。正極、負極に用いている活物質はセル組立時には $Li/Li^+$ 電位基準で約3Vの電位を有しており、充電することにより正極表面にはアニオンが電気二重層を形成して正極電位は上昇し、一方負極表面にはカチオンが電気二重層を形成して電位が下降することになる。

逆に放電時には正極からアニオンが、負極からはカチオンがそれぞれ電解液中に放出され電位はそれぞれ下降、上昇し、3V近傍に戻ってくる。つまり、正極、負極の充放電カーブの形は3Vを境にほぼ線対称になっており、正極の電位変化量と負極の電位変化量はほぼ同じである。また、正極はほぼアニオンのみ、負極はほぼカチオンのみの出入りとなっている。

一方、本発明の有機電解質キャパシタでは、正極にはリチウムイオンおよび／又はアニオンを可逆的に担持可能な活物質を用いることが好ましい。これには従来の電気二重層キャパシタの正極、負極に用いられている活性炭も含まれる。また、負極にはリチウムイオンを可逆的に担持可能であり、かつ負極活物質が細孔直径3nm以上の細孔容積が0.10ml/g以上を有するメソポア炭素材を用いており、これはリチウムイオン二次電池に一般的に用いられている黒鉛等の炭素材料とは異なる。リチウムイオン二次電池に用いられている黒鉛等の炭素材料は、細孔直径が0.8nm~50nmの範囲（ミクロポア~メソポア）における細孔容積を殆ど有しないのが一般的である。

また、本発明のメソポア炭素材は、活性炭、ヤシ殻炭、コークス、木炭、竹炭、樹脂炭化物およびそれらの混合物であることが好ましく、中でもフェノール樹脂炭化物、あるいは樹脂がフェノール樹脂である樹脂炭化物を用いるのが更に好ましい。

また、メソポア炭素材はフェノール樹脂炭化物等に $Ni(NO_3)_2$ 等のNi化合物を含浸させた後、窒素ガス雰囲気下にて900℃程度で熱処理することにより簡便に製造できる。

本発明の有機電解質キャパシタは、正極と負極を短絡させた時に正極電位が2.0V（ $Li/Li^+$ ）以下になるように負極および／又は正極に予めリチウムイオンを担持させることが好ましい。通常炭素材料は約3.0Vの電位（ $Li/Li^+$ ）を有しているため、正極、負極ともに炭素材料を用いた有機電解質キャパシタにおいては、正極と負極を短絡させた時に正極電位は約3.0V（ $Li/Li^+$ ）となる。

なお、本発明で、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2V以下とは、以下の（A）又は（B）の2つのいずれかの方法で求められる正極の電位が2V以下の場合をいう。即ち、

（A）リチウムイオンによるドーピングの後、キャパシタセルの正極端子と負極端子を導線で直接結合させた状態で12時間以上放置した後に短絡を解除し、0.5~1.5時間内に測定した正極電位、（B）充放電試験機にて12時間以上かけて0Vまで定電流放電させた後に正極端子と負極端子を導線で結合させた状態で12時間以上放置した後に短絡を解除し、0.5~1.5時間内に測定した正極電位。

また、本発明において、正極と負極とを短絡させた後の正極電位が2.0V以下というのは、

チウムイオンがドーピングされたすぐ後だけに限られるものではなく、充電状態、放電状態あるいは充放電を繰り返した後に短絡した場合など、いずれかの状態で短絡後の正極電位が2.0 V以下となることである。

本発明において、正極と負極とを短絡させた後の正極電位が2.0 V以下になるということに関し、以下に詳細に説明する。上述のように活性炭や炭素材は通常3 V ( $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) 前後の電位を有しており、正極、負極ともに活性炭を用いてセルを組んだ場合、いずれの電位も約3 Vとなるため、短絡しても正極電位はかわらず約3 Vである。また、正極に活性炭、負極にリチウムイオン二次電池にて使用されている黒鉛や難黒鉛化炭素のような炭素材を用いた、いわゆるハイブリットキャパシタの場合も同様であり、いずれの電位も約3 Vとなるため、短絡しても正極電位はかわらず約3 Vである。正極と負極の重量バランスにもよるが充電すると負極電位が0 V近傍まで推移するので、充電電圧を高くすることが可能となるため高電圧、高エネルギー密度を有したキャパシタとなる。一般的に充電電圧の上限は正極電位の上昇による電解液の分解が起こらない電圧に決められるので、正極電位を上限にした場合、負極電位が低下する分、充電電圧を高めることが可能となるのである。しかしながら、短絡時に正極電位が約3 Vとなる上述のハイブリットキャパシタでは、正極の上限電位が例えば4.0 Vとした場合、放電時の正極電位は3.0 Vまでであり、正極の電位変化は1.0 V程度と正極の容量を充分利用できていない。更に、負極にリチウムイオンを挿入（充電）、脱離（放電）した場合、初期の充放電効率が低い場合が多く、放電時に脱離できないリチウムイオンが存在していることが知られている。これは、負極表面にて電解液の分解に消費される場合や、炭素材の構造欠陥部にトラップされる等の説明がなされているが、この場合正極の充放電効率に比べ負極の充放電効率が低くなり、充放電を繰り返した後にセルを短絡させると正極電位は3 Vよりも高くなり、さらに利用容量は低下する。すなわち、正極は4.0 Vから2.0 Vまで放電可能であるところ、4.0 Vから3.0 Vまでしか使えない場合、利用容量として半分しか使っていないこととなり、高電圧にはなるが高容量にはならないのである。

ハイブリットキャパシタを高電圧、高エネルギー密度だけでなく、高容量そして更にエネルギー密度を高めるためには、正極の利用容量を向上させることが必要である。

短絡後の正極電位が3.0 Vよりも低下すればそれだけ利用容量が増え、高容量になるということである。2.0 V以下になるためには、セルの充放電により充電される量だけでなく、別途リチウム金属などのリチウムイオン源から負極にリチウムイオンを充電することが好ましい。正極と負極以外からリチウムイオンが供給されるので、短絡させた時には、正極、負極、リチウム金属の平衡電位になるため、正極電位、負極電位ともに3.0 V以下になる。リチウム金属の量が多くなる程に平衡電位は低くなる。負極材、正極材が変われば平衡電位も変わるので、短絡後の正極電位が2.0 V以下になるように、負極材、正極材の特性を鑑みて負極に担持させるリチウムイオン量の調整が必要である。

また、正極と負極を短絡させた時に正極電位が2.0 V ( $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) 以下になるということは、該有機電解質キャパシタの正極および負極以外から正極および／又は負極にリチウムイオンが供給されているということである。正極と負極を短絡させた時に正極電位が2.0 V ( $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) よりも高い場合は、正極および／又は負極に供給されたリチウムイオンの量が少ないためセルのエネルギー密度は小さい。リチウムイオンの供給量が多くなるほどに正極と負極を短絡させた時の正極電位は低くなりエネルギー密度は向上する。高いエネルギー密度を得る上では2.0 V ( $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) 以下が好ましく、1.0 V ( $\text{Li} / \text{Li}^+$ ) 以下が更に好ましい。



また、もう一つの効果としては、負極に供給されるリチウムイオンが多くなると充電電圧を高めることが可能となることが挙げられる。キャパシタの充電電圧をどこまで高められるかは、正極電位によりほぼ決定される。すなわち、正極電位が高くなれば電解液の酸化分解が起こるため、そこが限界電位となる。通常の正極および負極に同じ活性炭電極を用いたセル構成を有する電気二重層キャパシタに比較して、リチウムイオンを予め担持させた構成の本発明の有機電解質キャパシタでは、負極電位が低いため正極電位と負極電位の差を大きくとることができ、従来の電気二重層キャパシタの耐電圧が2.3～2.7V程度であるのに対し本発明の構成では3.6～4.1V程度と3V以上に高く設定でき、エネルギー密度を向上させることができるのである。

#### 〔I〕有機電解質キャパシタの製造方法

以下、本発明の有機電解質キャパシタの製造方法の一例を示す。有機電解質キャパシタの電極集電体の貫通孔は、導電性材料で塞がれても塞がれなくても良いが、本例では塞ぐ場合について説明する。電極集電体の貫通孔を導電性材料で塞ぐ手法は特に限定されず、ダイ方式、ディッピング方式、スプレー方式などの塗工法や、グラビア、スクリーン、転写などの印刷法など公知の手法を用いることができる。

また、導電性材料としては特に限定するものではないが、例えば天然黒鉛または人造黒鉛などのグラファイト、コークス系、ピッチ系、樹脂系、植物系などの種々の炭素材料、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック類、ポリアセン系物質、錫酸化物、珪素酸化物等を例示できる。また、金属ニッケル等の金属粉末を用いてもよい。このうち、特に好ましい導電材としては、グラファイトやアセチレンブラック、ケッチェンブラック等を挙げることができる。

次に、貫通孔を導電性材料で塞がれた電極集電体上に、正極、負極を形成する。正極は、正極活物質をバインダー樹脂と混合してスラリーとし、正極集電体上にコーティングして乾燥させることにより形成する。負極も同様に、負極活物質をバインダー樹脂と混合してスラリーとし、負極集電体上にコーティングして乾燥させることにより形成する。

リチウム極は、リチウム金属を導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に圧着することにより形成する。リチウム極集電体の厚さは10～200 $\mu$ m程度、リチウム金属の厚さは使用する負極活物質量にもよるが、一般的には50～300 $\mu$ m程度である。

電極は乾燥させた後、有機電解質キャパシタの外装容器のサイズにあわせた幅にカットする。巻き込み型構造の電極積層ユニットを作成する場合は、リボン状にカットする。この際、端子溶接部として引き出し部を有する形状にカットしてもよい。

ついで、電極を形成した電極集電体を、正極と負極とが互いに直接接触しないようにセパレータを挟み込みながら、三極積層ユニットを組み立てる。図11、12は電極積層ユニットの展開図であり、端子溶接部の形状と積層方向を示す。図11は、正極の端子溶接部と負極の端子溶接部がそれぞれ逆の一边から出ている例、図12は、正極の端子溶接部と負極の端子溶接部が同一辺から出ている例である。ただし、正極と負極の端子の方向はこの2種類に限定されるものではない。

組み立てた三極積層ユニットの正極集電体の端子溶接部と正極端子、負極集電体およびリチウム極集電体の端子溶接部と負極端子とをそれぞれ超音波溶接等により溶接する。

外部端子と溶接した三極積層ユニットを外装容器の内部へ設置し、電解質注入口を残して熱融着等により外装容器を閉じる。この際、外部端子は、外部回路と接続できるよう、少なくとも一部を外装容器の外部に露出させた状態とする。外装容器の電解質注入口から電解質を注入し、外装容器内部に電解質で充填した後、電解質注入口を熱融着等により閉じ、外装容器を完全に封止することにより、本発明の有機電解質キャパシタが得られる。

電解液を注入すると、すべての負極とリチウム極が電気化学的に接触し、リチウム極から電解液中に溶出したリチウムイオンは時間の経過とともに、次第に負極に移動し、負極に担持される。負極へのリチウムイオンの担持に当たっては、負極へのリチウムイオンの浸入により生じるひずみで負極の変形が発生し、負極の平坦性が損なわれないように、外部から力を加えて拘束しておくような工夫をすることが好ましい。

特に、フィルム型電池では、外装容器からの接圧が円筒型や角型電池のような金属ケースを用いた電池より弱いので、外部からの圧力を加えて正極、負極の平坦性をとることによりセル自身の歪みもなくなり、セル性能が向上し、好ましい。

また、リチウム極集電体は負極端子とは別の外部端子に溶接し、リチウム極端子を外部に備えることにより、セルを封止した後に負極端子とリチウム極端子を外部短絡等の方法により、リチウムイオンを供給することが可能となる。

#### 〔J〕細孔直径 3 nm 以上の細孔容積および比表面積の測定方法

本発明の細孔容積、比表面積の測定は、全自動ガス吸着測定装置 BELSORP 28（日本ベル株式会社製）を用いて液体窒素温度における窒素吸着法により行った。細孔直径 3 nm 以上の細孔容積は Dollimore—Heal の方法（以下、DH 法と省略）により、また比表面積は BET 多点法により求めた。

以下、測定法の概略を説明する。

##### 1) 直径 3 nm 以上の細孔容積測定法（DH 法）

シリンダー状の細孔半径は、(1) 式で表される。

$$r_P = t + r_k \quad \cdots (1)$$

ここで、

$r_P$  : 細孔半径

$r_k$  : メニスカス部分のコア半径

$t$  : 圧力  $p$  における吸着層の厚み

である。

吸着層の厚みは標準試料の  $t$  - プロットより、コア半径は Kelvin 式 (2) より求められる。

$$\ln(p/p_0) = - (2\gamma V_L / RT \cdot r_m) \cos \theta \quad \cdots (2)$$

ここで、

$p$  : 平衡圧

$p_0$  : 飽和蒸気圧

$\gamma$  : 液体の表面張力

$V_L$  : 液体のモル体積

$r_m$  : メニスカス半径

$R$  : 気体定数

$T$  : 絶対温度

$\theta$  : 液体と細孔との接触角

脱着時のメニスカス半径はコア半径に等しいと仮定し、液体窒素温度 (77 K) における窒素の  $\gamma$ 、 $V_L$  の値を式 (2) に代入すると、

$$r_k \text{ (nm)} = 0.4078 / \log(p_0/p) \quad \cdots (3)$$

となる。

細孔直径 3 nm 以上の細孔容積は、吸着等温線を測定し、その脱着サイドから上記  $r_P$  と

細孔体積の変化率から求めた。また、実際には  $r_P$  は整数にならないことから、 $r_P$  が 30 以上となる範囲内で最大の累積細孔容積を細孔直径が 3 nm 以上の細孔容積とした。

## 2) 比表面積の測定法

液体窒素温度 (77 K) における窒素吸着等温線の測定結果を BET 式 (4) に当てはめることにより、単分子層吸着量  $v_m$  を求め、式 (5) で窒素の分子占有面積 (0.162 nm<sup>2</sup>) を代入することにより比表面積  $S$  を求めた。また、相対圧 ( $p/p_0$ ) は約 0.05 ~ 0.10 の範囲を採用した。

$$\frac{p}{v} \left( \frac{p_0}{p_0 - p} \right) = \left( \frac{1}{v_m \cdot C} \right) + \left\{ \frac{(C-1)}{v_m \cdot C} \right\} \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad \dots (4)$$

$$S = v_m \cdot \sigma N \quad \dots (5)$$

ここで、

- $p$  : 平衡圧
- $p_0$  : 飽和蒸気圧
- $v$  : 平衡圧  $p$  における吸着量
- $v_m$  : 単分子層吸着量
- $C$  : 定数
- $S$  : 比表面積
- $\sigma N$  : 窒素単分子占有面積

である。

以下具体的な実施例により詳細を説明する。

## 実施例

(実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 10)

(負極用メソポア炭素材の作製)

樹脂原料として、粒状フェノール樹脂ベルパール R700 (カネボウ株式会社製) 50 g を、予め樹脂に対して所定の Ni 含有率になるように調整した硝酸 Ni 水溶液に均一に分散させた。このスラリーを 100℃ で 20 時間乾燥し、水分を取り除いた後、内容積 8 L の静置式電気炉に入れて、窒素を 0.5 L/min 流しながら昇温速度 100℃/時間で表 1 に示す所定の温度 (熱処理温度) まで昇温した。その後、熱処理温度での保持時間は 10 時間とした。これらの Ni 処理炭素材は、含有している Ni を含んでいるために、80℃、2N-HCl で 3 時間酸洗浄を 2 回繰り返し、Ni を取り除いた。このようにして得られたメソポア炭素材である試料 1 ~ 5 の物性を表 1 に示す。

表 1

No.	熱処理温度 (℃)	Ni 添加量 (%)	3 nm 以上の細孔容積 (cc/g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
試料 1	1000	0	0.045	1080
試料 2	700	5	0.039	590
試料 3	800	5	0.109	570
試料 4	900	5	0.122	240
試料 5	1000	5	0.153	220



## (細孔容積と比表面積の調整品作製)

試料 1 ～ 5 以外の細孔容積と比表面積を有する試料 6 ～ 9 を作製した。試料 8 は市販のヤシ殻活性炭であり、試料 6, 7, 9 は以下の方法で作製した。

## (試料 6 の作製)

試料 5 作製時に、1000℃10時間の熱処理後、更に1000℃で窒素／水蒸気1：1の混合ガスにより5時間賦活することにより、比表面積1340m<sup>2</sup>/gで、3nm以上の細孔容積0.304ml/gの試料 6 を作製した。

## (試料 7 の作製)

試料 1 作製時に、1000℃10時間の熱処理後、更に1000℃で窒素／水蒸気1：1の混合ガスにより6時間賦活することにより、比表面積2040m<sup>2</sup>/gで、3nm以上の細孔容積0.092ml/gの試料 7 を作製した。

## (試料 9 の作製)

試料 1 作製時の1000℃熱処理を行う際に、窒素を2時間流して、電気炉内をパージした後窒素を止めて、電気炉の排気口に逆止弁を取り付け、熱処理中に発生する有機ガス成分を添着させ比表面積8m<sup>2</sup>/gで、3nm以上の細孔容積0.003ml/gの試料 9 を作製した。

細孔容積と比表面積の一覧を表 2 に示す。

表 2

No.	内容	3 nm以上の細孔容積 (cc/g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
試料 6	試料 5 の賦活品	0.304	1340
試料 7	試料 1 の賦活品	0.092	2040
試料 8	白鷺PC (日本エンバイロケミカルズ製)	0.081	1820
試料 9	試料 1 のガス添着品	0.003	8

## (負極 1 ～ 9 の作製)

上記試料 1 ～ 9 をそれぞれ92重量部、アセチレンブラック粉体6重量部、SBR5重量部、カルボキシメチルセルロース3重量部、イオン交換水110重量部となる組成にて充分混合することにより負極スラリー1～9を得た。該スラリーを厚さ18μmの銅箔片面に固形分にして約7mg/cm<sup>2</sup>程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後評価用負極1～9を得た。

## (正極1の作製)

おがくず100gを原料とし、前述の電気炉を用い、窒素を0.5L/min流しながら昇温速度50℃/時間で950℃まで昇温した後、窒素/水蒸気1:1の混合ガスにより6時間賦活することにより、比表面積1860m<sup>2</sup>/gの活性炭を製造した。該活性炭をボールミル粉碎機で粉碎して平均粒子径が5μmの活性炭粉末を得た。

上記活性炭粉末92重量部、アセチレンブラック粉体6重量部、SBR7重量部、カルボキシメチルセルロース4重量部、イオン交換水180重量部となる組成にて充分混合することによりスラリーを得た。該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ20μmのアルミニウム箔片面に固形分にして約14mg/cm<sup>2</sup>程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後正極1を得た。

## (負極単極の充放電特性評価)

上記負極1～9を1.5×2.0cm<sup>2</sup>サイズに切り出し、評価用負極1～9とした。負極と対極として1.5×2.0cm<sup>2</sup>サイズ、厚み250μmの金属リチウムを厚さ50μmのポリエチレン製不織布をセパレーターとして介し模擬セルをそれぞれ2セルずつ組立てた。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1mol/lの濃度にLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液を用いた。

1セルを充電電流2.5mAにて0.025Vまで定電流にて充電し、その後放電電流2.5mAにて0.5Vまで定電流にて放電を行った。この充放電サイクルを繰り返し、5回目の放電容量を測定した結果を表3に示す。更に、-20℃の恒温槽に6時間放置した後、充電電流および放電電流を1.0mAにして同様の充放電サイクルを繰り返し、5回目の放電容量を測定した結果および-20℃での放電容量と室温での放電容量の比率を表3に示す。

表3

		放電容量/室温 (mAh)	放電容量/-20℃ (mAh)	比率 (%)
比較例1	試料1	2.12	0.06	3
比較例2	試料2	2.44	0.07	3
実施例1	試料3	2.38	0.56	24
実施例2	試料4	2.42	0.84	35
実施例3	試料5	2.50	1.01	40
実施例4	試料6	2.21	1.43	65
比較例3	試料7	1.68	0.21	13
比較例4	試料8	2.59	0.11	4
比較例5	試料9	3.44	0.02	0.6

表3に示されている通り、本願発明の細孔直径3 nm以上の細孔容積を0.10 ml/g以上有するメソポア炭素材である試料3～6は、-20℃での放電容量と室温での放電容量の比率が20%を越えうる大容量を有した。

(有機電解質キャパシタの充放電特性評価)

上記正極1を1.5×2.0 cm<sup>2</sup>サイズに9枚切り出し、評価用正極1とした。上記負極評価用の残り各1セルに対し、充電電流2.5 mAにて0.025 Vまで定電流にて充電した後、放電電流2.5 mAにて0.2 Vまで定電流にて放電を行った後、セルを分解して、対極のリチウムを該評価用正極に組替え、有機電解質キャパシタを組立てた。2.5 mAの定電流でセル電圧が3.6 Vになるまで充電し、次いで、2.5 mAの定電流でセル電圧が1.6 Vになるまで放電した。

この3.6 V-1.6 Vのサイクルを繰り返し、5回目の放電容量を測定した結果を表4に示す。更に、-20℃の恒温槽に6時間放置した後、充電電流および放電電流を1.0 mAにして同様の充放電サイクルを繰り返し、5回目の放電容量を測定した結果および-20℃での放電容量と室温での放電容量の比率を表4に示す。

表4

		放電容量／室温 (mA h)	放電容量／-20℃ (mA h)	比率 (%)
比較例6	試料1	1.78	0.04	2
比較例7	試料2	1.86	0.04	2
実施例5	試料3	1.84	0.39	21
実施例6	試料4	1.85	0.56	30
実施例7	試料5	1.86	0.69	37
実施例8	試料6	1.86	1.13	61
比較例8	試料7	1.76	0.18	10
比較例9	試料8	1.76	0.05	3
比較例10	試料9	1.85	0	0

表4に示されている通り、負極単極特性の結果と同様に、本願発明の細孔直径3 nm以上の細孔容積を0.10 ml/g以上有するメソポア炭素材である試料3～6を負極に用いた有機電解質キャパシタは、-20℃でも大きな容量を有しており、-20℃での放電容量と室温での放電容量の比率が20%を越えていた。



## (実施例 9)

## (有機電解質キャパシタの充放電特性評価 2)

上記正極 1 を  $1.5 \times 2.0 \text{ cm}^2$  サイズに 5 枚切り出し、評価用正極 1 とした。また、評価用負極 4 も 5 枚切出し、実施例 1 の負極単極の充放電特性評価と同様のセルを組み、それぞれ負極活物質重量当たり 0、100、200、300、400 mA h/g のリチウムを予め担持させた。次にセルを分解して、対極のリチウムを該評価用正極 1 に組替え、有機電解質キャパシタを 5 セル組立てた。各々 2.5 mA の定電流でセル電圧が 3.6 V になるまで充電し、次いで、2.5 mA の定電流でセル電圧が 1.6 V になるまで放電した。この 3.6 V - 1.6 V のサイクルを繰り返し、5 回目の放電容量を測定した結果を表 5 に示す。また、測定終了後に正極と負極を短絡させ、12 時間放置した後、参照極を用いて正極の電位を測定した結果もあわせて表 5 に示す。

表 5

リチウム担持量 (mA h/g)	放電容量 (mA h)	正極電位 (V)
0	0.24	3.6
200	1.02	2.5
400	1.59	1.7
500	1.83	1.2
650	1.94	0.8

表 5 に示されたように、正極電位が 2 V 以下になるとセルの放電容量は大きく、1 V 以下になると更に大きくなった。つまり、負極には予めリチウムイオンを担持させることが高い放電容量を得る上で好ましい。

## (実施例 10)

## (有機電解質キャパシタの充放電特性評価 3)

## (表裏貫通孔を有する集電体を用いた負極 10 の製造法)

厚さ  $32 \mu\text{m}$  (気孔率 50%) の銅製エキスパンドメタル (日本金属工業株式会社製) 両面に非水系のカーボン系導電塗料 (日本アチソン株式会社製: EB-815) をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された負極用集電体を得た。全体の厚み (集電体厚みと導電層厚みの合計) は  $49 \mu\text{m}$  であり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞された。上記負極 5 のスラリーをロールコーターにて該負極集電体の両面に成形し、プレス後負極全体の厚さ (両面の負極電極層厚さと両面の導電層厚さと負極集電体厚さの合計) が  $153 \mu\text{m}$  の負極 10 を得た。

(表裏貫通孔を有する集電体を用いた正極2の製造法)

厚さ $35\mu\text{m}$  (気孔率 $50\%$ ) のアルミニウム製エキスパンドメタル (日本金属工業株式会社製) 両面に非水系のカーボン系導電塗料 (日本アチソン株式会社製: EB-815) をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された正極用集電体を得た。全体の厚み (集電体厚みと導電層厚みの合計) は $52\mu\text{m}$ であり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞された。上記正極1のスラリーをロールコーターにて該正極集電体の両面に成形し、プレス後正極全体の厚さ (両面の正極電極層厚さと両面の導電層厚さと正極集電体厚さの合計) が $218\mu\text{m}$ の正極2を得た。

(セルの作成)

厚さ $153\mu\text{m}$ の負極10、厚さ $218\mu\text{m}$ の正極2を図11に示すような形状で電極面積がそれぞれ、 $5.0 \times 8.0\text{cm}^2$ になるようにカットし、セパレータとして厚さ $30\mu\text{m}$ のセルロース/レーヨン混合不織布を用いて、図11に示したように正極集電体、負極集電体の接続端子との溶接部 (以下「接続端子溶接部」という) がそれぞれ反対側になるよう配置し、セルの厚みが約 $4\text{mm}$ になるよう積層したところ、正極、負極の枚数はいずれも各8枚となった。最上部と最下部はセパレータを配置させて4辺をテープ止めて電極積層ユニットを得た。負極活物質重量に対して $500\text{mAh/g}$ 分のリチウム金属としては、厚さ $110\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を厚さ $80\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものを扱い、負極と対向するように電極積層ユニットの最外部に1枚配置した。負極 (8枚) とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させ電極積層ユニットを得た。

上記電極積層ユニットの正極集電体の端子溶接部 (8枚) に、予めシール部分にシーラントフィルムを熱融着した巾 $10\text{mm}$ 、長さ $30\text{mm}$ 、厚さ $0.2\text{mm}$ のアルミニウム製正極端子を重ねて超音波溶接した。同様に負極集電体の端子溶接部 (8枚) に、予めシール部分にシーラントフィルムを熱融着した巾 $10\text{mm}$ 、長さ $30\text{mm}$ 、厚さ $0.2\text{mm}$ のニッケル製負極端子を重ねて超音波溶接し、縦 $102\text{mm}$ 、横 $52\text{mm}$ 、深さ $2\text{mm}$ に深絞りした外装フィルム2枚 (トータル $4\text{mm}$ のスペース) の内部へ設置した。外装ラミネートフィルムの端子部2辺と他の1辺を熱融着した後、電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で $3:4:1$ とした混合溶媒に、 $1\text{mol/l}$ の濃度に $\text{LiPF}_6$ を溶解した溶液を真空含浸させた後、残り1辺を減圧下にて熱融着し、真空封止を行うことによりフィルム型有機電解質キャパシタを3セル組立てた (セル厚みは $4.0\text{mm}$ ) 。

(セルの特性評価)

14日間室温にて放置後、1セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに $500\text{mAh/g}$ のリチウムイオンが予備充電されたと判断した。

また、残った2セルを $1000\text{mA}$ の定電流でセル電圧が $3.6\text{V}$ になるまで充電し、その後 $3.6\text{V}$ の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、 $100\text{mA}$ の定電流でセル電圧が $1.6\text{V}$ になるまで放電した。この $3.6\text{V}-1.6\text{V}$ のサイクルを繰り返し、3回目の放電容量は2セルの平均で $118\text{mAh}$ であった。また、セルの縦長さを $100\text{mm}$ 、横長さを $50\text{mm}$ とした時のエネルギー密度は $15\text{Wh/l}$ であった。

表裏面に貫通する孔を有した正極集電体および負極集電体を用いた電極を積層して有機電解質キャパシタを構成した場合、本実施例においては8枚の負極に対し、1枚のリチウム金属を対向させて短絡させることにより、セルを組替えることなく簡便にリチウムイオンを供給でき、工業的にも有効であることが確認できた。

(比較例11) 実施例10の正極2を正負両極に用いた比較例

(有機電解質キャパシタの充放電特性評価4)

(セルの作成)

実施例10の正極2を正極と負極に用い、図11に示すような形状で電極面積がそれぞれ、 $5.0 \times 8.0 \text{ cm}^2$ になるようにカットし、セパレータとして厚さ $30 \mu\text{m}$ のセルローズ/レーヨン混合不織布を用いて、図11に示したように正極集電体、負極集電体の接続端子との溶接部（以下「接続端子溶接部」という）がそれぞれ反対側になるよう配置し、セルの厚みが約4mmになるよう積層したところ、正極、負極の枚数はいずれも各8枚となった。最上部と最下部はセパレータを配置させて4辺をテープ止めして電極積層ユニットを得た。

上記電極積層ユニットの正極集電体の端子溶接部（8枚）に、予めシール部分にシーラントフィルムを熱融着した巾10mm、長さ30mm、厚さ0.2mmのアルミニウム製正極端子を重ねて超音波溶接した。同様に負極集電体の端子溶接部（8枚）に、予めシール部分にシーラントフィルムを熱融着した巾10mm、長さ30mm、厚さ0.2mmのアルミニウム製負極端子を重ねて超音波溶接し、縦102mm、横52mm、深さ2mmに深絞りした外装フィルム2枚（トータル4mmのスペース）の内部へ設置した。外装ラミネートフィルムの端子部2辺と他の1辺を熱融着した後、電解液としてプロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度にTEABF<sub>4</sub>（テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート）を溶解した溶液を真空含浸させた後、残り1辺を減圧下にて熱融着し、真空封止を行うことによりフィルム型有機電解質キャパシタを2セル組立てた（セル厚みは4.3mm）。

(セルの特性評価)

組立てた2セルを1000mAの定電流でセル電圧が2.5Vになるまで充電し、その後2.5Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が0Vになるまで放電した。この2.5V-0Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電容量は2セルの平均で81mAhであった。

また、セルの縦長さを100mm、横長さを50mmとした時のエネルギー密度は4.7Wh/lであった。実施例10で高いエネルギー密度を示した正極2を正極および負極に用いて電気二重層キャパシタを構成しても、実施例10ほどの高いエネルギー密度は得られなかった。即ち、負極活物質に、細孔直径3nm以上の細孔容積を0.10ml/g以上有するメソポア炭素材を用いないことには、実施例10のような高いエネルギー密度は得られない。



## 請 求 の 範 囲

1. 正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた有機電解質キャパシタであって、負極活物質が細孔直径 3 nm以上の細孔容積を 0. 1 0 m l / g 以上有するメソポア炭素材であることを特徴とする有機電解質キャパシタ。
2. メソポア炭素材が、活性炭、ヤシ殻炭、コークス、木炭、竹炭、樹脂炭化物から選ばれた1つ又は複数の混合物である請求項 1 に記載の有機電解質キャパシタ。
3. 樹脂炭化物がフェノール樹脂炭化物、又は樹脂がフェノール樹脂である請求項 2 に記載の有機電解質キャパシタ。
4. メソポア炭素材がN i またはN i 化合物を用いて製造されることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか記載の有機電解質キャパシタ。
5. 正極と負極を短絡させた時に正極電位が 2. 0 V (L i / L i +) 以下になるように負極および／又は正極に予めリチウムイオンを担持させることを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか記載の有機電解質キャパシタ。
6. 前記有機電解質キャパシタが正極集電体および負極集電体を備え、各集電体は表裏面に貫通する孔を有しており、負極および／又は正極に対向して配置されたりチウムから電気化学的に負極および／又は正極に供給されることによりリチウムイオンが担持される、請求項 5 に記載の有機電解質キャパシタ。

図 1

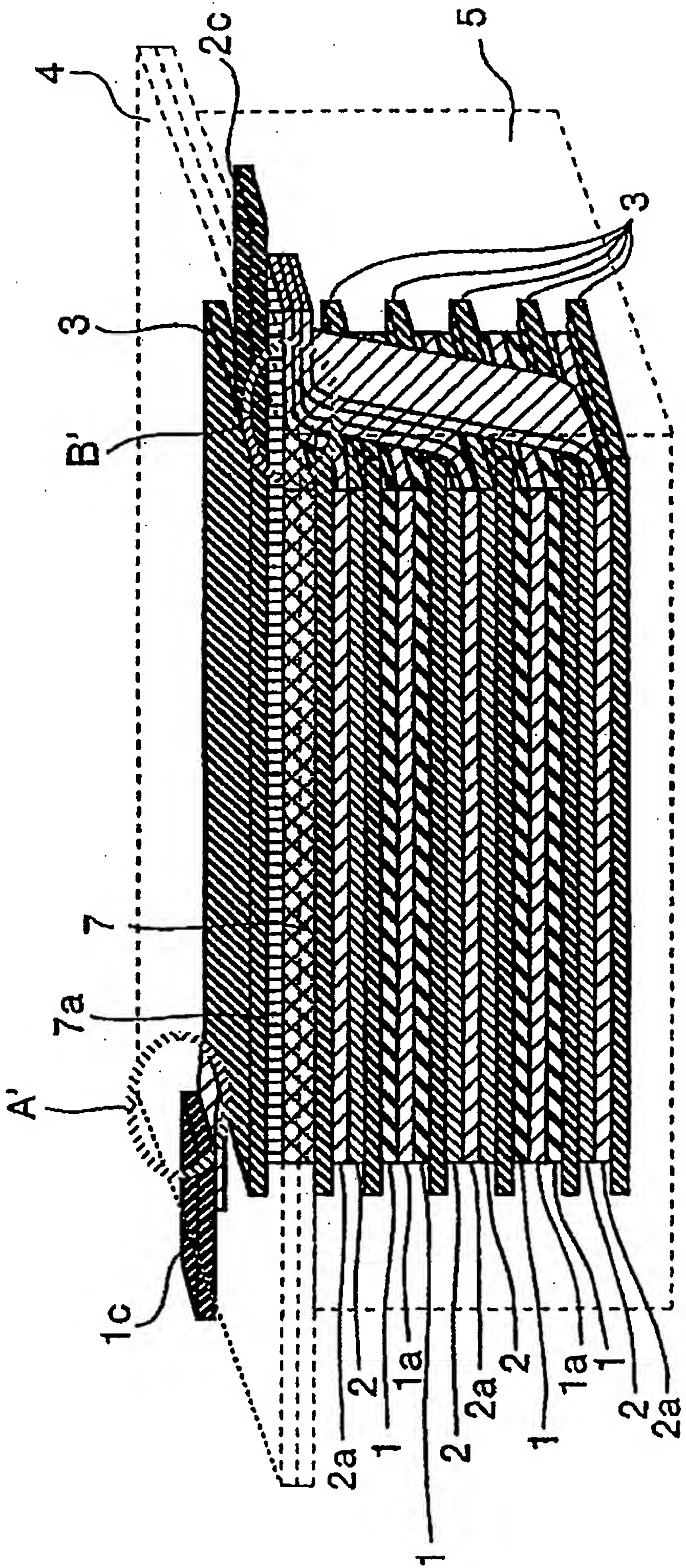


図 2

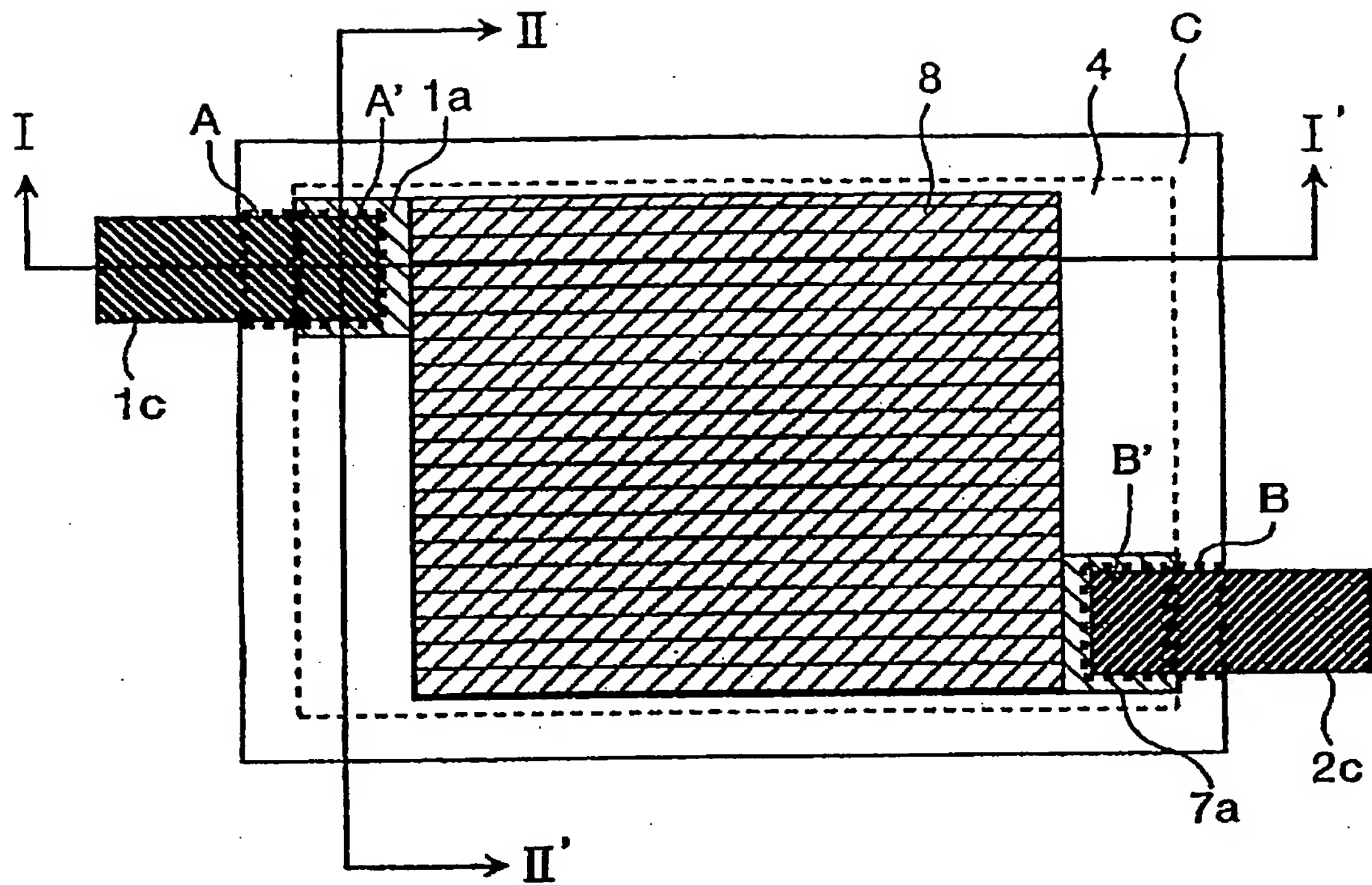




図 3

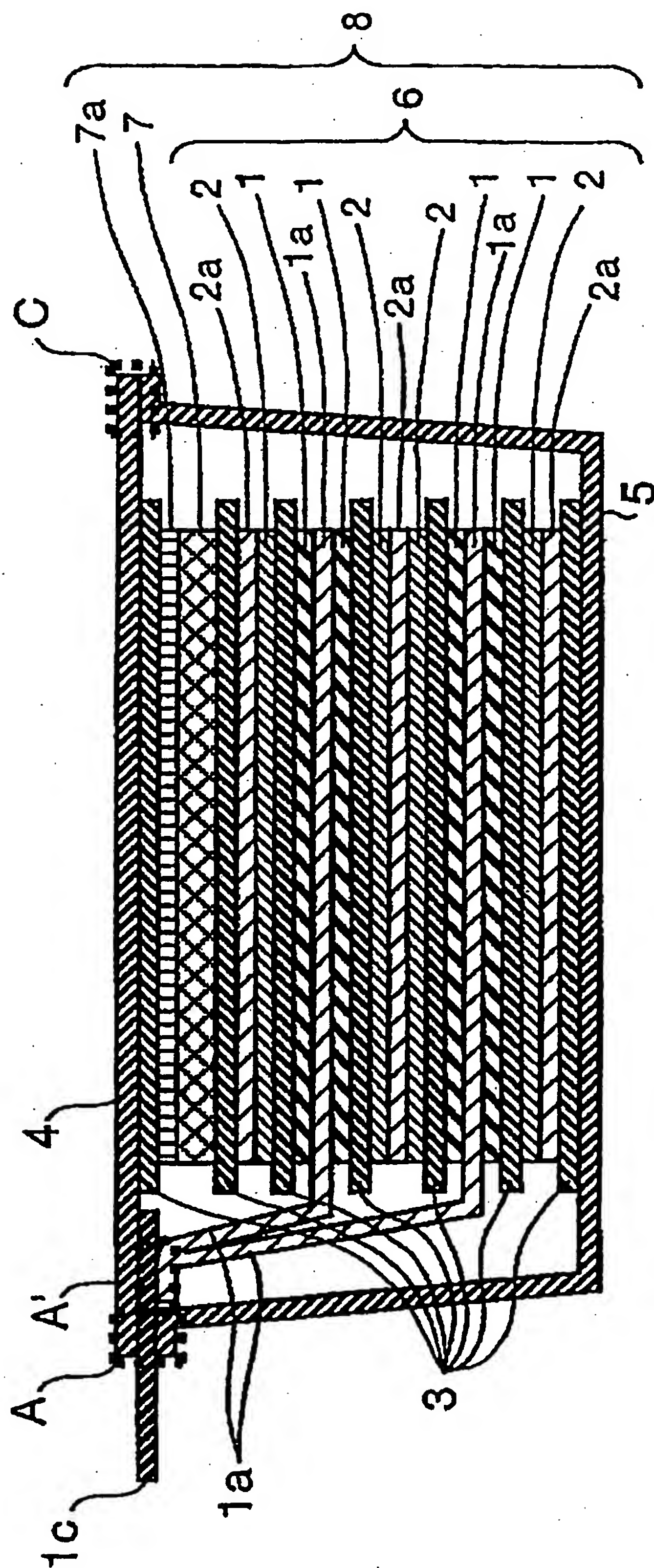
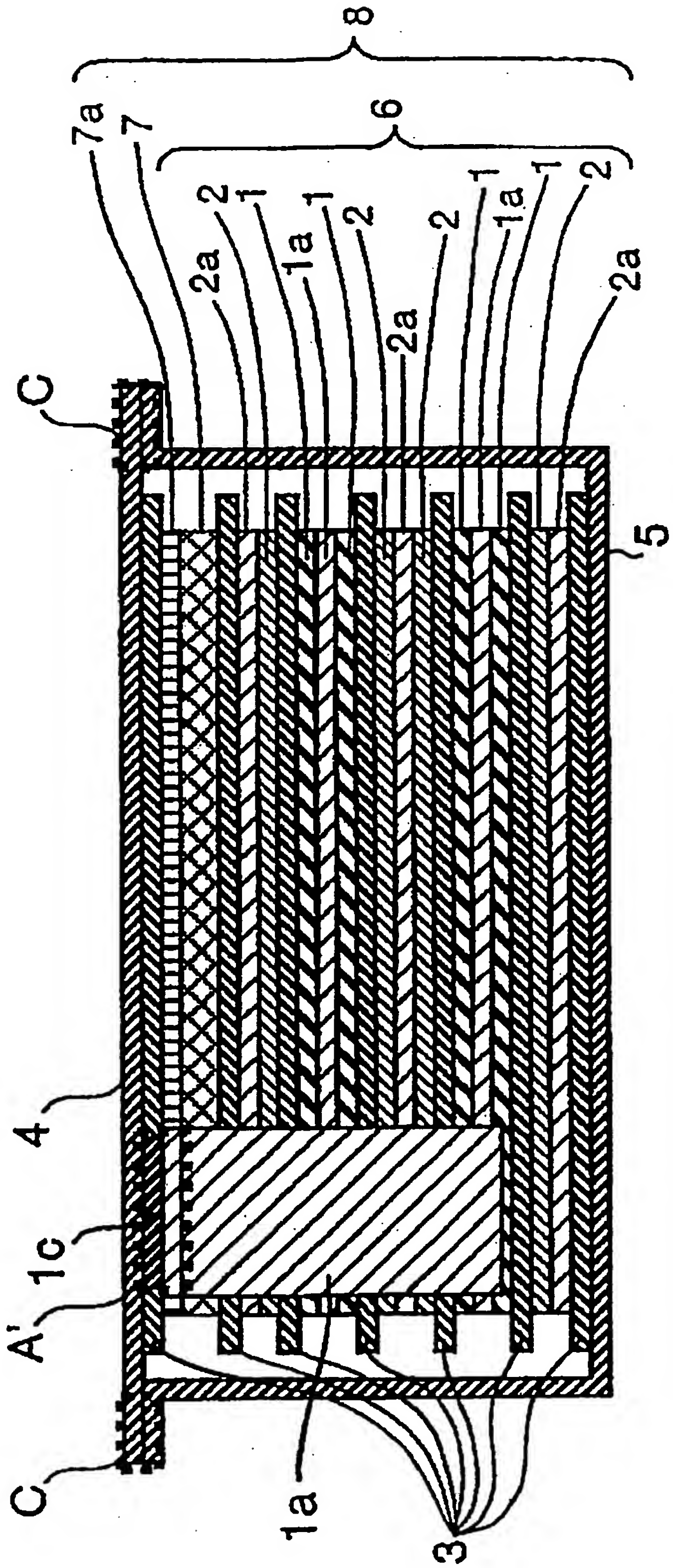


図 4



5 / 1 0

図 5

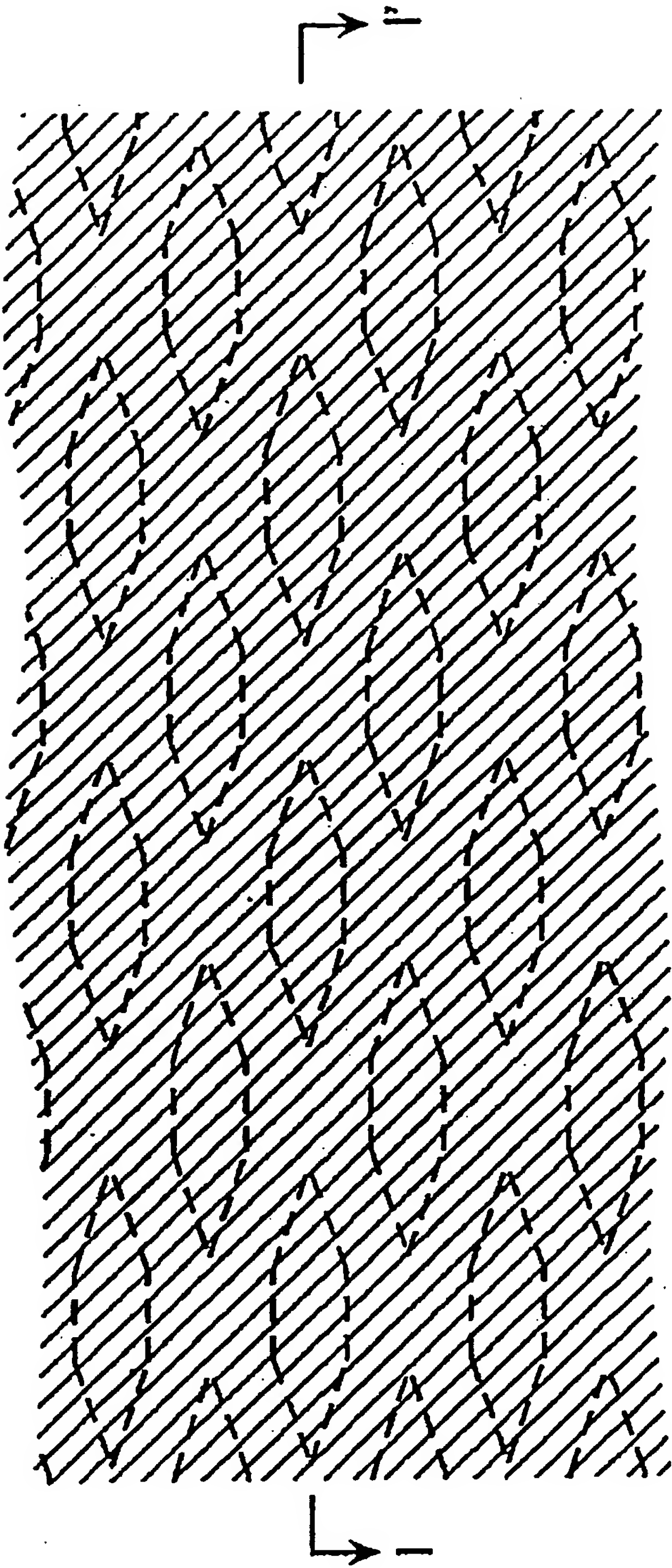
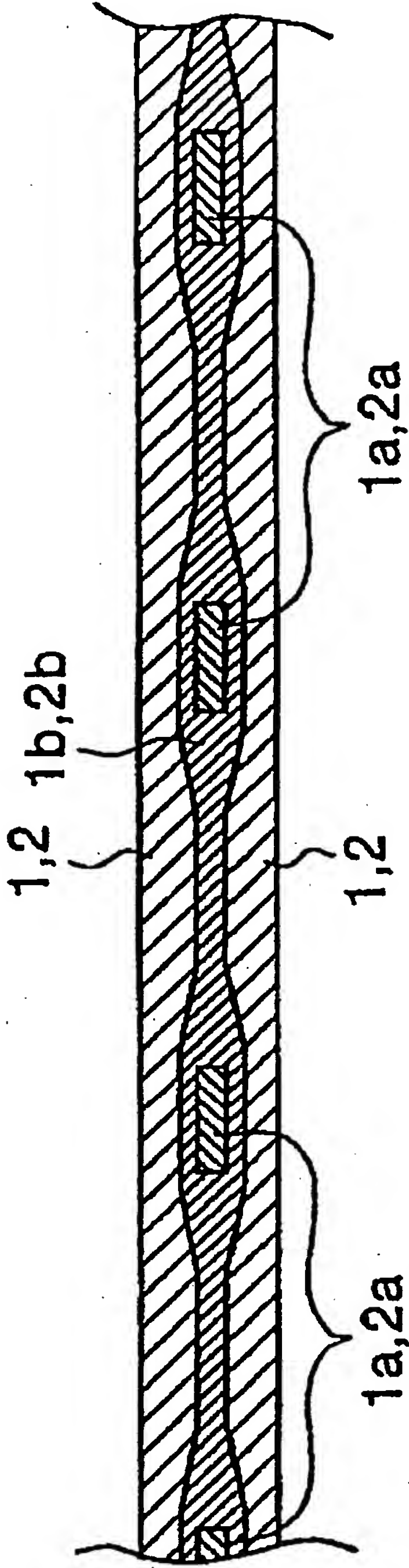




図 6



7 / 1 0

図 7

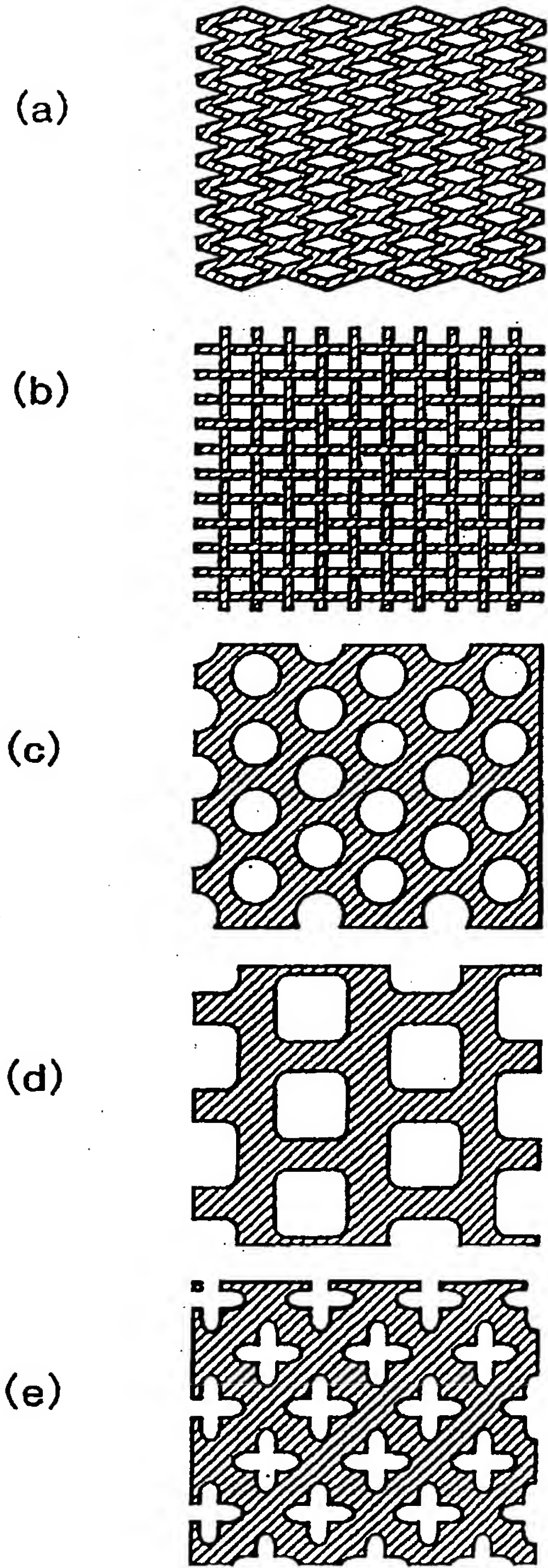


図 8

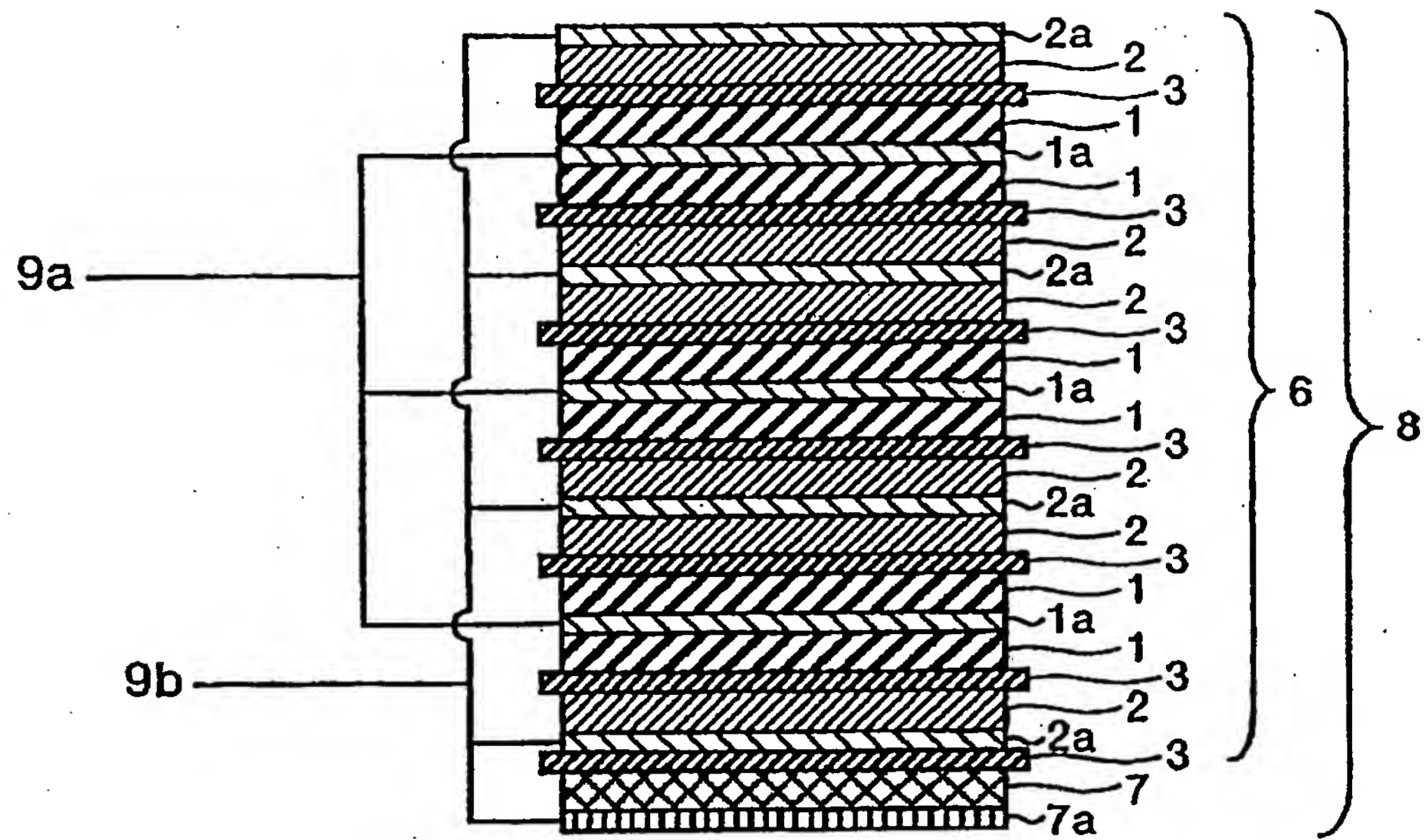


图 9

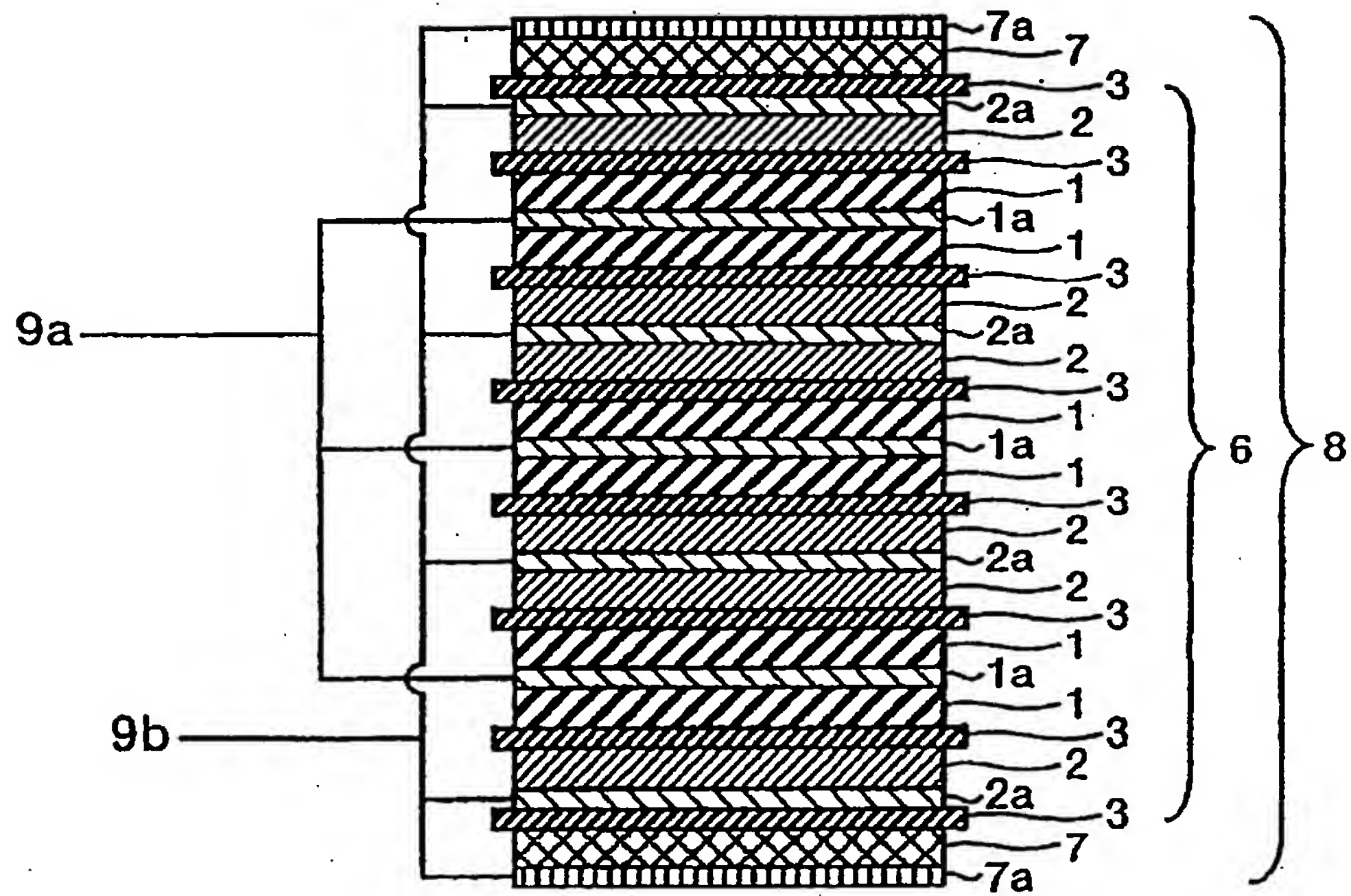


図 1 0

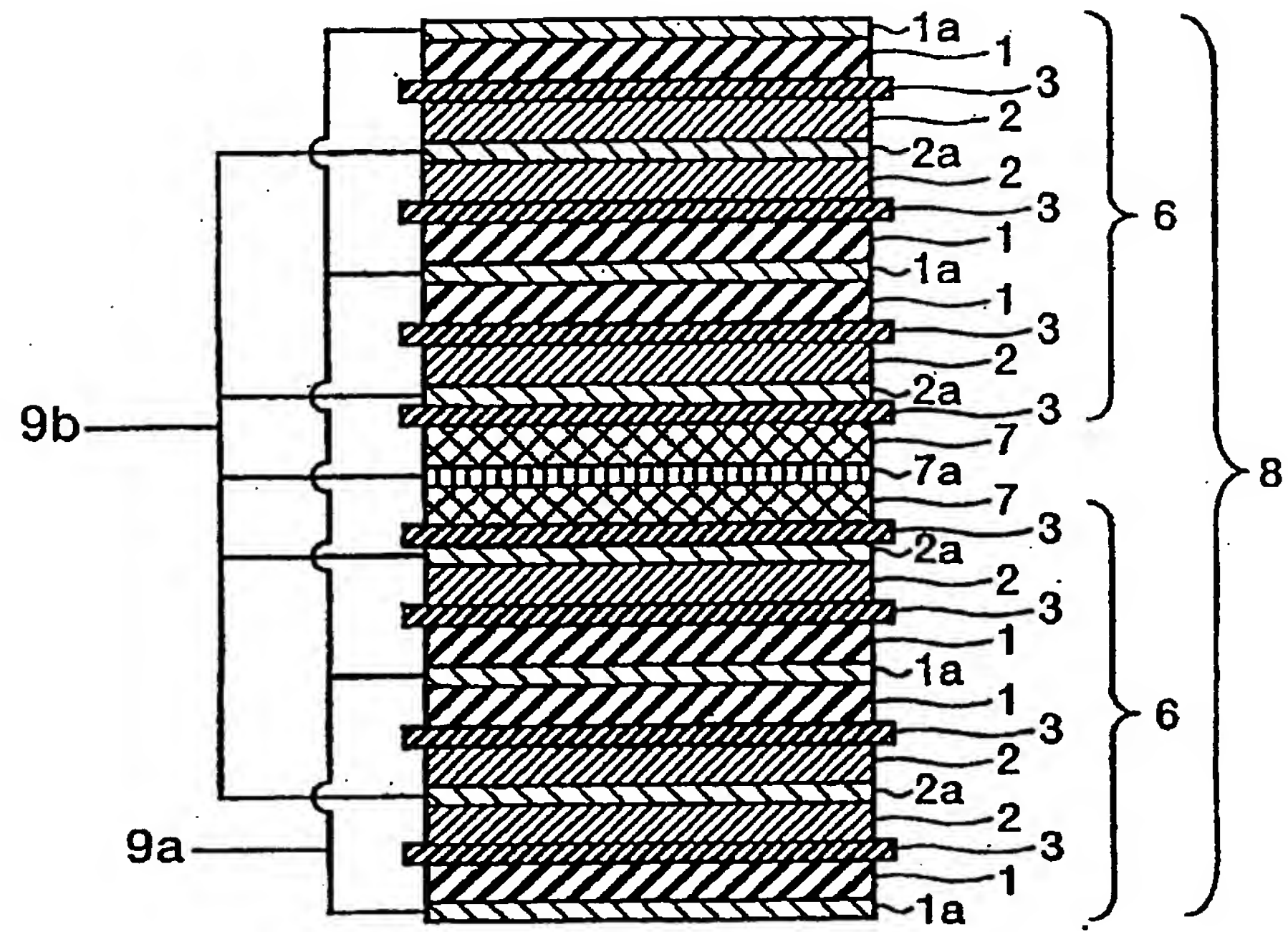


図 1 1

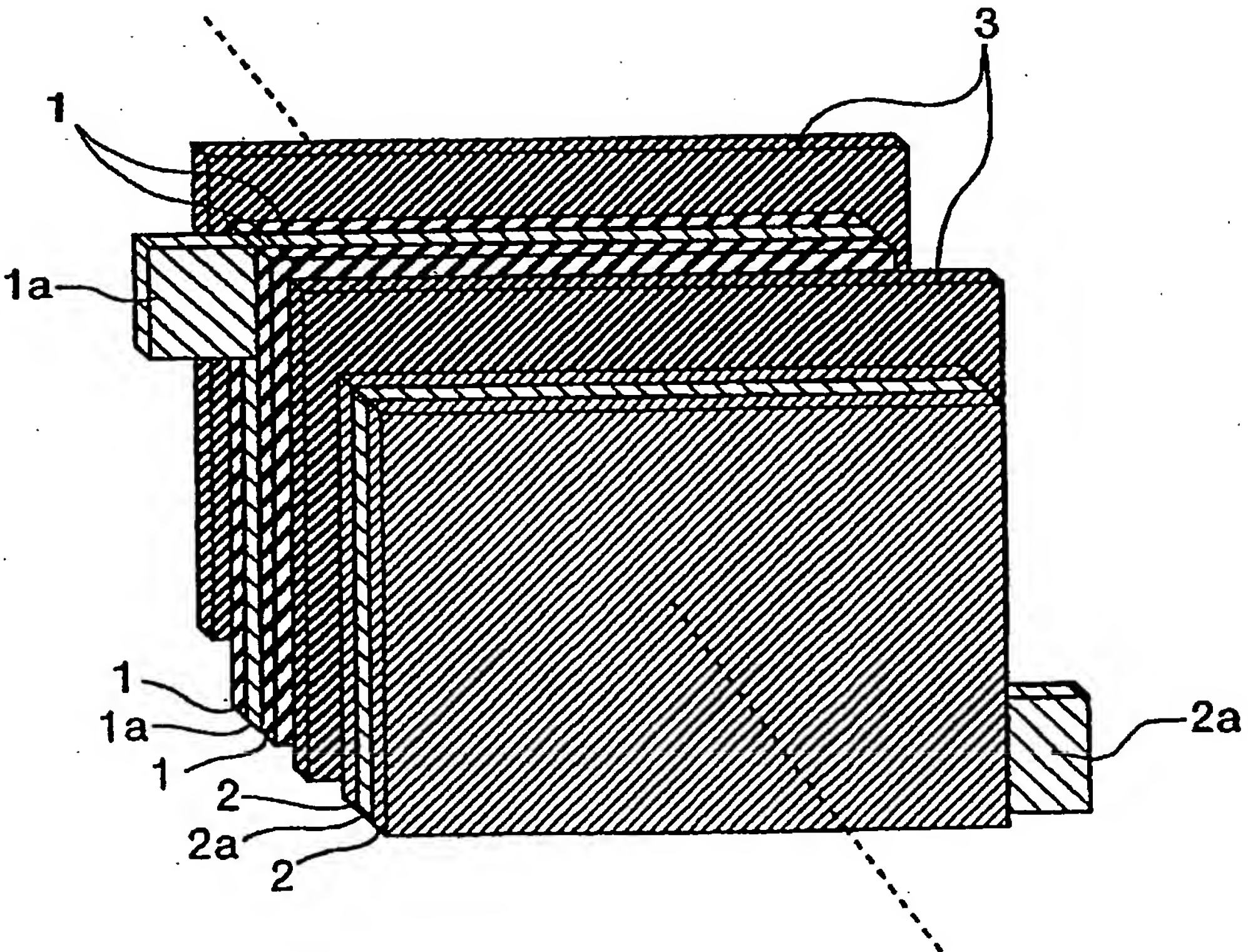
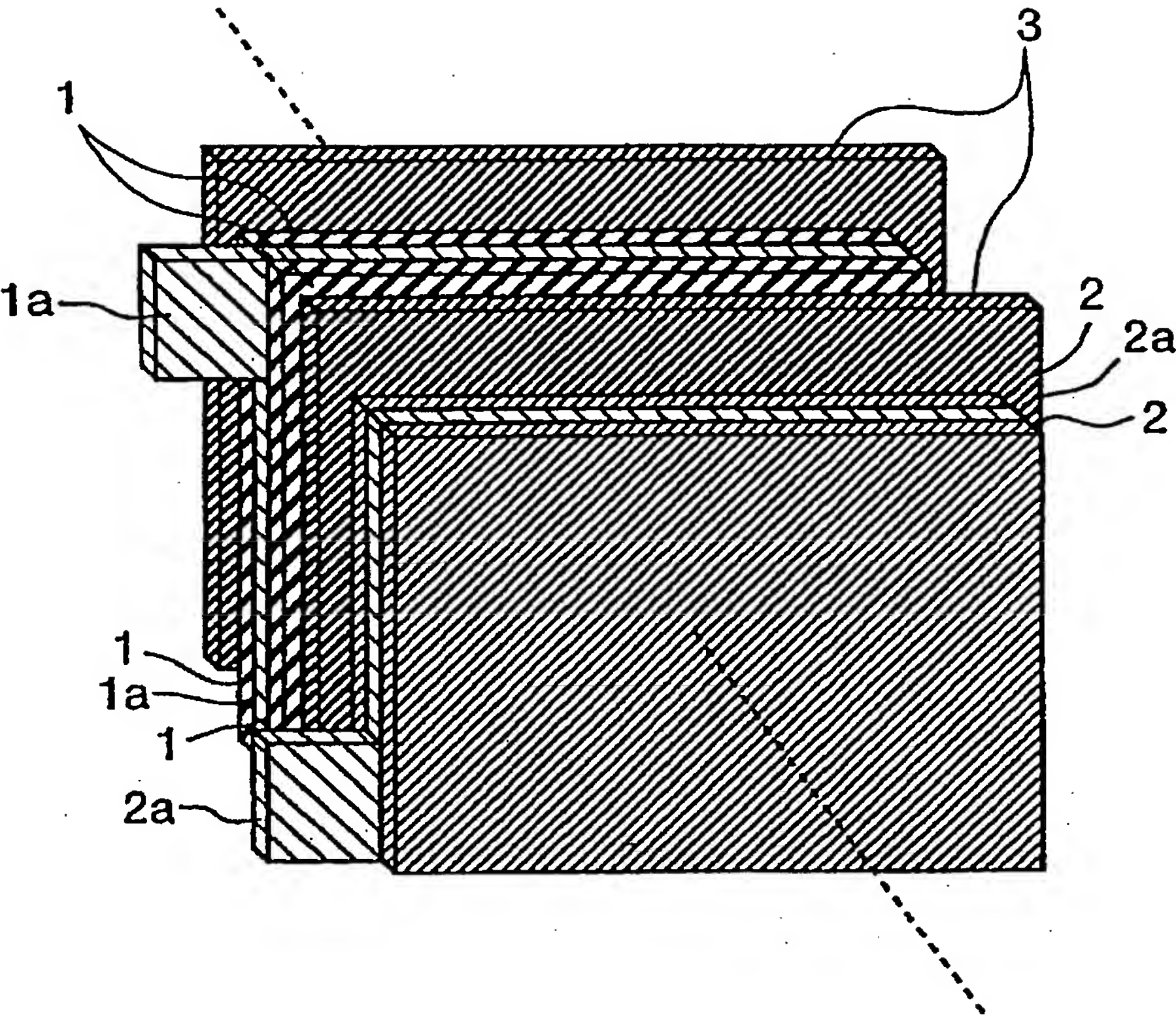




図 1 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01G9/058, 9/016

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01G9/058, 9/016

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-346801 A (Asahi Kasei Corp.), 05 December, 2003 (05.12.03), Claims; Par. Nos. [0038], [0043], [0053] to [0054] (Family: none)	1, 2 3-6
Y	JP 10-297912 A (Kanebo, Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims; Par. Nos. [0068], [0073] (Family: none)	2-4
Y	WO 98/33227 A (Kanebo, Ltd.), 30 July, 1998 (30.07.98), Claims & EP 964468 A1 & US 6461769 B1	5, 6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 July, 2005 (04.07.05)

Date of mailing of the international search report

19 July, 2005 (19.07.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006822

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-087191 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 March, 1999 (30.03.99), Claims; Par. No. [0019] & EP 890963 A2 & US 6094338 A1	5
A	JP 2001-316103 A (Kawasaki Steel Corp.), 13 November, 2001 (13.11.01), Claims; Par. No. [0035] (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01G9/058, 9/016

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01G9/058, 9/016

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2003-346801 A(旭化成株式会社)2003.12.05,特許 請求の範囲,第[0038]、[0043]、[0053]-[0054]段落(ファミリーなし)	1、2 3-6
Y	J P 10-297912 A(鐘紡株式会社)1998.11.10,特許請求の 範囲,第[0068]、[0073]段落(ファミリーなし)	2-4
Y	WO 98/33227 A(鐘紡株式会社)1998.07.30,特許請求の範 囲&EP 964468 A1&US 6461769 B1	5、6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.07.2005

国際調査報告の発送日

19.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桑原 清

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

5R

9375



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 1 1 - 0 8 7 1 9 1 A (三菱化学株式会社)1999.03.30, 特許請求の範囲,第[0019]段落 & E P 8 9 0 9 6 3 A 2 & U S 6 0 9 4 3 3 8 A 1	5
A	J P 2 0 0 1 - 3 1 6 1 0 3 A (川崎製鉄株式会社)2001.11.13, 特許請求の範囲,第[0035]段落(ファミリーなし)	1 - 6